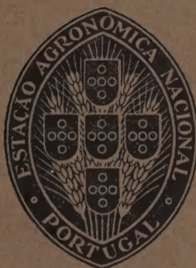
AGRONOMIA LUSITANA

VOL. 6 — N.º 1
1944



ESTAÇÃO AGRONÓMICA NACIONAL
QUINTA DA ALDEIA - SACAVÉM
PORTUGAL

FORMAÇÕES PORTUGUESAS COM HALOÏSITE, CAULINITE OU MONTMORILONITE

POR *JUDITE DOS SANTOS PEREIRA*
(Faculdade de Ciências do Pôrto)

I

REFERÊNCIAS HISTÓRICAS

A FORMAÇÃO por nós estudada em que domina a haloïsite, é uma argila; a caulinite prepondera em argilas e caulinos. Estas rochas e de um modo geral as rochas sedimentares, raramente foram escolhidas para os trabalhos de investigação realizados em Portugal. As publicações sôbre análises de rochas portuguesas, expõem geralmente os resultados de observações microscópicas e de análises químicas relativas a exemplares provenientes de afloramentos eruptivos.

Num País que JACQUEMART denominou em 1869, «novo mundo da cerâmica», é evidente a falta de interêsse pela petrografia sedimentar. Tal facto surpreende. A abundância de jazigos de rochas argilosas no território continental pode avaliar-se pela informação fornecida por JOAQUIM DE VASCONCELOS (1891), segundo a qual, tendo êle percorrido, em 1882, a sua maior parte, com o fim de coleccionar barros nacionais para uma exposição de cerâmica, coligiu mais de trezentas variedades destas rochas.

Quási tôdas as alusões, que encontrámos, a formações sedimentares existentes no nosso País, limitam-se a indicar a situação de depósitos.

A maioria dos ensaios em rochas argilosas portuguesas tem sido feita por iniciativa de fábricas ou de emprêsas exploradoras dos jazigos por elas constituídos.

Pode dizer-se que só foram estudadas com o fim de se obterem resultados destinados a um aproveitamento na indústria ou na agronomia.

Supomos que a mais antiga publicação que se lhes refere, é a do Eng. FONSECA MONTEIRO; datada de 1890, intitula-se «Introducção ao estudo das principaes argillas de Portugal».

O seu autor, depois de fazer considerações àcêrca das propriedades, composição e génese de materiais argilosos, classifica-os em: «Kaolins, argillas plásticas, ferruginosas e sméticas».

Atribuíu aos grupos que estabeleceu, formações existentes em Portugal, cujos depósitos localizou.

No ano seguinte, apareceu o artigo de JOAQUIM DE VASCONCELOS, que permite inferir da riqueza do nosso solo em produtos úteis à cerâmica.

Apesar de FONSECA MONTEIRO ter dado indicações para a realização de análises mecânicas e químicas de rochas argilosas, bem como uns quadros com percentagens, determinadas pelas análises químicas de exemplares estrangeiros, para servirem de têrmos de comparação, não temos conhecimento de qualquer trabalho sôbre amostras nacionais, efectuado anteriormente a 1899.

Pelo Prof. CHARLES LEPIERRE foi publicado, então, o estudo de materiais empregados, nessa época, em fábricas de louça instaladas no Continente e nas ilhas da Madeira, de São-Miguel e de Santa-Maria. A investigação a que submeteu centenas de exemplares, compreende, em geral, o seguinte: observação da côr, antes e depois de aquecido; determinação da percentagem do resíduo obtido, na maioria dos casos, por levigação; verificação da presença ou ausência de carbonatos. Baseou-se nos resultados conseguidos para classificar mais detalhadamente as rochas estudadas.

É curioso notar o emprêgo que êste Prof. fêz, na análise, de processos ainda hoje usados.

Em 1899, ROCHA PEIXOTO apresentou, juntamente com as conclusões dos ensaios feitos pelo Prof. LEPIERRE em várias argilas das proximidades de Prado, Vila Verde (Braga) as que se relacionam com uma amostra colhida na Tijosa e que o distinto químico não tinha incluído no seu valioso trabalho.

PAUL CHOFFAT (1900) indicou a idade de alguns depósitos de rochas argilosas.

Num artigo da ilustre escritora D. CAROLINA MICHAËLIS (1905), àcêrca de púcaros de Portugal, há referência aos barros de Prado, Vila Verde (Braga), de Estremoz e de Loulé e a numerosos centros de olaria, dos quais mencionou os de Évora e outros, estabelecidos na região compreendida entre Leiria e as Caldas da Rainha.

MANUEL MONTEIRO (1905-1908) assinalou a existência de argilas

nas vizinhanças de Miranda-do-Corvo (Coimbra), enumerando algumas das suas características reconhecidas pelo Prof. LEPIERRE.

Os depósitos de Alvarães, Viana-do-Castelo, de Vale-Rico, Feira (Aveiro) e vários jazigos de Lisboa, donde se extraíam rochas argilosas, também analisadas pelo Prof. LEPIERRE, foram incluídos no número dos que citou JOSÉ QUEIROZ (1907).

Do mesmo modo, JOAQUIM DE VASCONCELOS indicou em 1907, a situação de barreiros em que se tiravam materiais aplicados no fabrico de louças.

O jazigo de Vale-Rico, figura entre os depósitos portugueses de caulino, a que se encontram mais alusões. A análise química do material nêle colhido, aparece no número das que fêz o Prof. LEPIERRE (1899).

Além da referência de QUEIROZ (1907), apareceram a de ACKERMANN (1907) e a de OLIVEIRA PIMENTEL (1909). Ambos indicaram o emprêgo dêste caulino na fábrica da Vista-Alegre. OLIVEIRA PIMENTEL informou que era a rocha extraída em Vale-Rico, um dos materiais utilizados nas experiências realizadas, durante vários anos, na fábrica mencionada, com o fim de se conseguir fabricar porcelana.

Referimo-nos a observações efectuadas em rochas argilosas portuguesas que interessam, principalmente, à agronomia. Feitas com o propósito de serem aplicadas à classificação e ao aproveitamento de solos, fornecem indicações aproveitáveis quanto à localização e aspecto dos depósitos. Uma das publicações onde se encontram reünidos tais estudos é a de REBELO DA SILVA (1907).

Ulteriormente, SOUSA BRANDÃO (1914 *a* e *b*) registou a presença de caulinos no concelho da Feira e no de Ovar.

No trabalho relativo à estação paleolítica da Mealhada, J. FONTES (1915-1916) fêz alusão a formações argilosas ali existentes, cuja presença havia sido assinalada por NERY DELGADO e pelo colector A. MENDES.

Em 1921 os Profs. JOSÉ PEREIRA SALGADO e ABÍLIO BARREIRO fizeram análises químicas de três amostras provenientes do lugar do Monte, Leiria. Endereçamos-lhe os nossos agradecimentos, pela amabilidade de nos permitirem apresentar os resultados.

A partir de 1923 voltam a aparecer, dispersas por diferentes publicações, referências à ocorrência no nosso País de jazigos do tipo argiloso.

O Dr. ALBERTO SOUTO (1923) afirmou que na constituïção da parte do Senoniano, limitada pela linha Ílhavo-Quintãs-Oliveirinha e a Ria de Aveiro, entram argilas.

O Eng. FREIRE DE ANDRADE (1935) informou que havia caulino no enchimento das falhas, onde brotam as nascentes das águas medicinais de Caldelas e do Gerez.

Pelo Prof. CARRINGTON DA COSTA (1937), foi verificada a existência, na Beira-Litoral, de vários jazigos de argilas, além dos apontados por CHOFFAT e pelo Dr. A. SOUTO.

Em 1940, numa publicação sôbre o litoral quaternário de Portugal, o Dr. G. ZBYSZEWSKI alude à presença de argilas do Cretácico superior nas proximidades de Aveiro.

Segundo BOTELHO DA COSTA e SARDINHA DE OLIVEIRA (1940 *a* e *b*), encontram-se rochas argilosas no Pliocénico de Pègões, Sabugal (Guarda) e no baldio de Quadrazais, Alcochete (Lisboa).

A presença de caulino em dois terraços do Minho, médio e superior foi assinalada pelo Prof. LAUTENSACH (1941). Esta rocha explorada em São-Pedro-da-Tôrre, Valença, é aplicada na cerâmica.

MIRA GALVÃO (1941) aludiu á existência de barros em Beja.

Outros depósitos de argilas foram mencionados pelo Dr. G. ZBYSZEWSKI (1943). Referiu-se à existência dêles, em Vale-de-Forno e Vale-de-Atela, Almeirim (Santarém). No mesmo trabalho citou o aparecimento de argilas na praia de São-Julião, sul da Ericeira, em São-Julião-da-Barra, na costa entre Sines e Pôrto-Côvo e nesta região.

Posteriormente o Dr. CARLOS TEIXEIRA (1943 *a*), aludiu também à presença de argilas em Pôrto-Côvo, tendo feito considerações sôbre a sua idade, baseadas na observação de fôlhas e de grãos de pólen nelas dispersos. Admite a probabilidade destas rochas pertencerem ao Quaternário antigo.

O Eng. agrónomo DOMINGOS GOUVEIA (1943) publicou o traçado de curvas de desidratação e de neutralização, relativas a rochas sedimentares portuguesas. Interpretámos neste trabalho algumas das curvas de desidratação.

Há uma referência à exploração de caulino no barreiro de Telheiras feita pelo Prof. O. RIBEIRO e pelos Drs. COTELO NEIVA e CARLOS TEIXEIRA (1943 *a*).

Aludimos às percentagens determinadas em análises realizadas em 1935, 1939 e 1943 na rocha explorada pela Com-

panhia Anglo-Portuguesa de Caulinos no barreiro de São-Gens. Consignamos os nossos agradecimentos ao Snr. Eng. AZEVEDO COUTINHO, pela gentileza de nos fornecer aquêles resultados.

As argilas da Mealhada foram citadas pelo Dr. CARLOS TEIXEIRA (1944 *a*) que baseou na observação de grãos de polén encontrados nas rochas, a conclusão de que se formaram em dispositivo lagunar. O estudo das argilas e das restantes formações que aparecem na Mealhada fornecerá, segundo o Dr. CARLOS TEIXEIRA, elementos de valor para o conhecimento da evolução do clima durante o Pleistocénico superior.

Mencionámos as referências, de que temos conhecimento, a jazigos de rochas argilosas portuguesas — nota-se que correspondem a um reduzido número de depósitos. No entanto, abundam em Portugal tais formações. À indicação de J. DE VASCONCELOS sôbre a freqüência com que aparecem na nosso País juntam-se outras, àcêrca do número de olarias nêle distribuídas.

EMANUEL RIBEIRO na publicação «Agua fresca» apresentou dois mapas, onde estão apontados setenta e sete centros de fabrico de louça amarela e vermelha e dezanove de louça preta.

No mapa em que o Dr. J. DOS SANTOS JÚNIOR registou indicações relativas à situação de centros oleiros (1942), a consulta do qual amàvelmente nos permitiu, verifica-se que há outras localidades onde se fabrica louça, além das enumeradas por E. RIBEIRO.

Quanto ás formações montmoriloníticas existentes em Portugal, sòmente lhes fêz referência o Dr. A. MEDEIROS num relatório apresentado ao Serviço de Fomento Mineiro, o qual foi elaborado com dados colhidos numa visita a jazigos citados quando estudámos a formação de Freitas.

II

MÉTODOS DE ANÁLISE

Antes de iniciarmos a exposição dos resultados da investigação que fizemos, aludimos ao significado de algumas designações, que aparecem neste trabalho, a métodos e aparelhos por nós utilizados.

No estudo de várias formações aplicámos duas séries de ensaios.

Uma delas compreende os que se referem aos exemplares, tal como foram extraídos dos jazigos. Denominámos as rochas analisadas antes de as submetermos a qualquer tratamento, argilas e caulinos.

O outro grupo de observações foi realizado em argilas e caulinos-H.

Análises mecânicas: Aplicámos nas análises o método da pipeta. Para a dispersão, considerada um dos principais objectivos no tratamento preliminar do material que vai submeter-se a uma análise mecânica, utilizámos o oxalato de sódio.

Em cada ensaio empregámos 10 gr. de rocha; as suspensões foram preparadas segundo o processo de ODÉN (1925).

Para evitarmos repetir as dimensões das partículas que constituem as fracções separadas pelo processo mencionado, usámos as indicações:

Fracção **a** — partículas de 2000 — 200 μ
Fracção **b** — partículas de 200 — 20 μ
Fracção **c** — partículas de 20 — 2 μ
Fracção **d** — partículas inferiores a 2 μ

Análises químicas: Nestas análises adoptámos o método de WASHINGTON (1930) e o de MELLOR e THOMPSON (1938).

Desidratações: Foram realizadas com aplicação do aquecimento intermitente. Êste método foi adoptado por muitos investigadores, entre os quais ROSS e KERR (1930) e NAGELSCHMIDT (1939). Também KRUMBEIN e PETTIJOHN (1938) o indicaram, como processo útil para os trabalhos de desidratação.

Análises ópticas: Para as observações microscópicas, empregámos como meio de montagem o bálsamo do Canadá.

Dispersões: Conseguimos obtê-las com um aparelho análogo ao de Sante Mattson existente na Estação Agronómica Nacional.

Distinguimos as fracções da rocha argilosa dispersa, cujos minerais foram identificados com o auxílio das análises óptica, cromática, térmica diferencial, roentgenográfica e com os estudos da hidratação e da capacidade de troca de bases por meio de letras maiúsculas.

Usámos as letras **A, B, C, D** e **F,** cujo significado é o seguinte:

Fracção **A** — partículas iguais ou superiores a 20 μ
Fracção **B** — partículas com 10 μ
Fracção **C** — partículas de 5 μ
Fracção **D** — partículas com 2 μ
Fracção **E** — partículas de 1 μ
Fracção **F** — partículas que não atingem 1 μ.

Capacidades de troca de bases: Avaliámo-las utilizando a técnica de MARSHALL (1935 *a*).

No tramento preliminar dos materiais seguimos o método aplicado por KÖNIG e colaboradores (1911, 1913 e 1923), MARSHALL (1935 *a*), HOFMANN e BILKE (1936) e apontado por BRAMMALL, LEECH e DUNSTALL (1940).

Determinações do valor do pH: Na preparação das suspensões as quais tinham uma concentração de 5 °/₀, seguimos a técnica indicada por LONGCHAMBON e ZAJTMANN (1939), ADELLAC (1943) e BRAJNIKOV, BŒUF e ROMANOVSKY (1943).

Procedemos às determinações no laboratório da Fábrica de Braço-de-Prata com um iònómetro industrial de Trenel.

Análises cromáticas: Os corantes foram obtidos pelos processo adoptado por CAILLÈRE (1936).

Análises térmicas diferenciais: Para as análises assim denominadas empregámos um dilatómetro diferencial, sistema Chevenard, n.° 182, existente na Fábrica de Braço-de-Prata.

Análise roentgenográfica: Fizemo-la com um aparelho dos laboratórios de Física da Faculdade de Ciências de Coimbra.

O diagrama mostra que aplicámos o método das poeiras cristalinas.

Análise espectrográfica: Como outros aparelhos utilizados no nosso trabalho, já mencionados, o espectrógrafo aplicado na análise citada está na Fábrica de Braço-de-Prata.

Nos catálogos da Casa Carl Zeiss que o construíu aparece designado por «Espectrógrafo de Quartzo Qu 24».

Análises ultra-microscópicas: Observámos as suspensões aquosas do material separado de várias rochas, no Instituto Doutor GONÇALO SAMPAIO da Faculdade de Ciências do Pôrto.

III

ARGILA HALOÏSÍTICA DE LEIRIA

O jazigo onde foi colhida a argila de que determinámos as composições química e mineralógica, figura no número dos barreiros explorados nesta cidade (Est. I, fig. 1).

A região em que estão situados, aparece englobada no Pliocénico, na carta de 1899.

Macroscopia: Os exemplares colhidos em Leiria apresentam uma côr amarelo-pálida, relacionada com os componentes preponderantes. Contêm cristais de quartzo distribuídos heterogèneamente.

Análise mecânica: Atribui-se às particulas componentes de uma rocha sedimentar, uma importância dependente do seu tamanho.

Tal facto justifica o interêsse pela observação das fracções compostas de partículas com o mesmo raio equivalente. Interessa não só classificar os minerais que formam as partículas, mas também avaliar as proporções em que elas aparecem na formação.

Para o conhecimento de um solo considera-se fundamental a determinação destas quantidades. Admite-se que uma grande parte das propriedades se relaciona com as percentagens das diferentes partículas, que nêle figuram.

Em geral, quanto mais pequenas são as componentes do solo, tanto mais activas se mostram quanto ao seu comportamento físico e químico.

Na argila de Leiria predominam partículas atingindo no máximo 20 μ; assim o revelam os resultados a seguir indicados, fornecidos pela análise mecânica.

Fracção **a** — 1,16 %
Fracção **b** — 9,89 %
Fracção **c** — 50,95 %
Fracção **d** — 38,00 %

Procedendo a um estudo mais detalhado da sedimentação, verificámos que na argila de Leiria, entram percentagens aproximadas, de partículas de 5 e de 2 μ.

Na fracção **d**, estão bastante representadas as de 1 μ.

Cozedura: A utilidade dêste ensaio relativamente rápido, provém do facto da coloração observada nos produtos argilosos depois da cozedura se ligar à sua composição química. Tal côr é influenciada principalmente pela relação entre as percentagens de alumina e de sesquióxido de ferro, podendo no entanto ser modificada por uma riqueza elevada de óxido de cálcio (CAMERMAN, 1939).

A argila a cujas análises, macroscópica e mecânica fizemos referência, quando submetida ao ensaio citado, mostra-se levemente amarelada, o que denota uma composição rica em alumínio e muito pobre em ferro.

Os resultados fornecidos pela análise química, os quais apresentamos na coluna VI do quadro n.º 1, confirmam a indicação dada pela coloração a que aludimos.

Análise química: São valiosas as informações obtidas pelas análises quantitativas das rochas argilosas, quanto ao seu uso na indústria. A plasticidade e a retracção ligam-se parcialmente à composição química, sendo em geral mais acentuadas nas que contêm mais alumina. O ponto de fusão eleva-se com a riqueza de sesquióxido de alumínio e decresce com a quantidade de outros óxidos metálicos. As percentagens dêstes óxidos numa formação, concorrem para se estabelecer a aplicação a dar-lhe.

No quadro n.º 1 estão reünidas as proporções determinadas nas análises de argilas colhidas em Leiria e nas proximidades. Trata-se de rochas com pequena quantidade de ferro relativamente à de alumina. Aquela a que se referem as percentagens incluídas na coluna VI é por isto empregada no fabrico de porcelana.

As análises cujos resultados estão indicados nas colunas I e II, são de uma argila que o Prof. LEPIERRE classificou como uma argila muito plástica, um pouco ferruginosa. Depois de calcinada mostrava a côr branca; a coloração primitiva era parda (LEPIERRE, 1899).

As percentagens do CaO e de MgO, mencionadas na coluna VI, podem considerar-se resultantes da adsorção.

Hidratação: As propriedades adsorventes de que são dotadas as argilas, relativamente à água, julgam-se conseqüências da formação de sucessivas camadas de moléculas dêste líquido sôbre as superfícies dos silicatos que entram na sua composição.

No caso das argilas em que existem minerais, cujas rêdes são susceptíveis de se expandirem, a adsorção pode também ter lugar entre as camadas.

QUADRO N.º 1

	I	II	III	IV	V	VI
SiO_2	56,2	62,8	52,08	47,93	64,15	55,96
TiO_2						1,02
Al_2O_3	29,1	32,5	33,99	38,27	25,54	21,14
Fe_2O_3	2,5	2,8	p. quant.	p. quant.	p. quant.	0,98
FeO						0,28
CaO	vestígios	vestígios	vestígios	vestígios	vestígios	0,19
MgO	vestígios	vestígios				0,36
MnO						vestígios
H_2O+	10,5					4,97
H_2O-						1,64
K_2O	{ 1,4	{ 1,9	2,09	1,35	0,46	1,73
Na_2O						0,75
P_2O_5						0,28
Perda por calcinação			11,88	13,28	9,04	
	99,7	100,0	100,04	100,83	99,19	99,31

I — Argila de Leiria — Anal. Prof. CHARLES LEPIERRE.
II — Argila de Leiria (anidra) — Anal. Prof. CHARLES LEPIERRE.
III — Argila do lugar do Monte, Leiria — Anal. Profs. JOSÉ PEREIRA SALGADO e ABÍLIO BARREIRO.
IV — Argila do lugar do Monte, Leiria — Anal. Profs. JOSÉ PEREIRA SALGADO e ABÍLIO BARREIRO.
V — Argila do lugar do Monte, Leiria — Anal. Profs. JOSÉ PEREIRA SALGADO e ABÍLIO BARREIRO.
VI — Argila de Leiria — Anal. J. DOS SANTOS PEREIRA.

Pelo motivo que acabámos de indicar, o qual demonstra ser a hidratação dependente da natureza da rêde do cristal e pelo facto, de nela intervir a constituïção química, hidratam-se, de maneira idêntica, minerais análogos sob os aspectos indicados.

Resulta do comportamento diferente em face da água, de silicatos incluídos em grupos adoptados na sistemática, usar-se a observação da sua hidratação para os classificar.

Assim, a argila proveniente de Leiria, hidrata-se ligeiramente,

o que deixa pensar, que na sua composição mineralógica está representado o «grupo minerais do caulino» (ROSS e KERR, 1934).

Várias observações feitas na mesma argila, levaram-nos à conclusão de que na sua composição mineralógica existem dois minerais do grupo mencionado: haloïsite e caulinite.

GRIM (1942) referiu-se à hidratação da caulinite. Antes de indicarmos a sua opinião aludimos à estrutura do silicato, pois nela se baseia a hipótese relativa ao modo de hidratação de tal mineral.

Segundo GRUNER (1932 *a*) entram na estrutura da caulinite, a mesma que a da anauxite (GRUNER 1937), duas camadas: uma gibsítica e outra contendo silício e oxigénio. Em 1936 HENDRICKS mostrou que êste arranjo era correcto.

Supõe GRIM que não se verifica expansão da rêde da caulinite com uma percentagem variável de água, provàvelmente por ficarem adjacentes as camadas com O e OH quando as unidades estruturais estão dispostas umas sôbre as outras.

Desidratação: As curvas de desidratação têm sido aplicadas na identificação de minerais e de rochas.
BRAJNIKOV (1936) julga os estudos da desidratação úteis para a classificação de rochas em que dominam minerais hidratados, se não forem complexas.

Interpretámos as curvas apresentadas neste trabalho com o fim de concluirmos qual é o mineral preponderante, nas formações a que se referem.

A desidratação da argila acima referida, foi realizada no Departamento de Solos, da Estação Agronómica Nacional, pelo Eng.º agrónomo Domingos Gouveia.

Na curva representada na fig. 1, verifica-se que o exemplar perdeu apròximadamente 4 % do seu pêso até 100° e que a libertação de água continuou a manifestar-se gradualmente até 420°. Há então uma brusca descontinuïdade e uma rápida perda de água, até uma temperatura vizinha de 500°. A partir dêste momento, a desidratação é menos intensa. Nota-se, que a 700° ainda não está completa; a diminuïção de pêso aproximada de 14 % a esta temperatura, eleva-se a cêrca de 15 % a 1000°.

Desconhece-se o significado do aspecto notado nas curvas de desidratação à temperatura a que termina a perda de água adsor-

vida—200°; não sucede o mesmo com aquêle observado entre 400 e 500°.

Tal modificação, também apresentada pelas curvas juntas aos trabalhos de ROSS e KERR (1934) e de FRANCESCO e GIUSEPPE (1943), torna-se curiosa. Parece demonstrar uma variação do estado de cristalização do mineral, pois os estudos feitos com os raios X de exemplares parcialmente desidratados, mostram haver uma perda de linhas entre 400 e 500°.

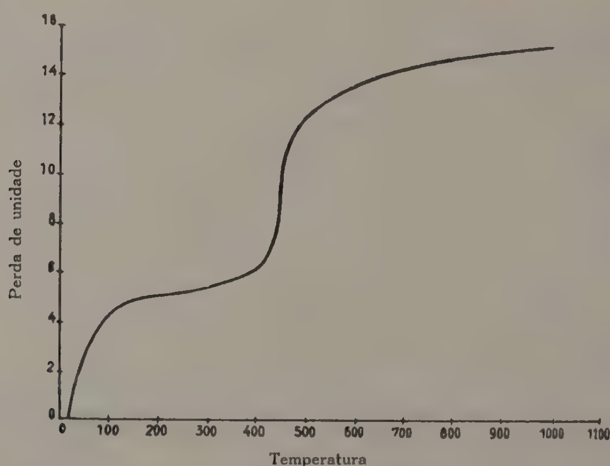


Fig. — Curva de desidratação relativa à argila de Leiria

Classificámos como haloïsite, o mineral essencial na argila de Leiria.

Aplicámos êste têrmo na acepção em que o empregaram ROSS e KERR (1934); corresponde assim à haloïsite de HOFMANN, ENDELL e WILM (1934) e de MEHMEL (1935), à haloïsite hidratada de HENDRICKS (1938) e à endelite de ALEXANDER e colaboradores (1943).

Há indicações de que a transformação ocorrida durante a desidratação do mineral com tal designação, produz metahaloïsite ou caulinite.

Fazemos uma leve alusão a estruturas sugeridas para a haloïsite e à interpretação das modificações que nelas são admitidas quando tem lugar a passagem ao silicato derivado.

Segundo MEHMEL (1935), o aquecimento do mineral com a fórmula $(OH)_{16}$ Si_4 Al_4 O_{10}, ao qual atribuiu a designação já

indicada provoca o aparecimento do composto representado por $(OH)_8 Si_4 Al_4 O_{10}$ — metahaloïsite.

Na estutura que propoz para a haloïsite, entram camadas portadoras de silício e outras de alumínio, dispostas alternadamente; tôdas apresentam iões OH.

Quando se aquece êste silicato a uma temperatura próxima de 50°, dá-se uma reünião de duas camadas, uma de cada tipo, condensando-se 2OH; originam H_2O e O que forma uma ligação entre elas. O arranjo estrutural do mineral assim constituído semelha-se ao da caulinite.

SEARLE (1938), opinou que um aquecimento ligeiro da haloïsite determina a união dos dois folhetos médios constituídos por 12OH num outro, apresentando 4O e 2OH; 4OH e 8H seriam expulsos sob a forma de H_2O.

Em 1940, EDELMAN e FAVEJEE sugeriram que na estrutura da haloïsite o folheto com silício contém dois oxidrilos; existe água entre os planos basais.

A passagem para a metahaloïsite é acompanhada da perda da água mencionada: 2OH, um do folheto portador do silício e outro da camada gibsítica componente da unidade estrutural seguinte, formam H_2O e uma ligação constituída por O.

Para ALEXANDER e seus colaboradores (1943), a haloïsite é provida de uma estrutura do tipo da caulinite, modificada, no entanto, pela existência da camada de água; a sua desidratação parcial conduz à metahaloïsite.

A origem da caulinite foi apontada por HOFMANN, ENDELL e WILM (1934). Deriva da haloïsite de fórmula $(OH)_{16} Si_4 Al_4 O_{10}$ a qual aquecida a uma temperatura vizinha de 50° perde $2H_2O$.

Dois outros arranjos estruturais da haloïsite foram propostos por HENDRICKS (1938) e por STOUT (1939).

HENDRICKS que julgou incorrecta a estrutura admitida por MEHMEL, apoia a sua crítica em observações feitas com os raios X e na hipótese da acção entre os grupos OH exigir uma temperatura mais elevada do que 50°. Apresentou um outro tipo estrutural em que camadas neutras $(OH_4 Si_2 Al_2 O_5)$, teriam intercaladas camadas de moléculas de água.

Para STOUT, há identidade entre as camadas que compõem a caulinite e a haloïsite: a posição relativa destas componentes difere, pois os folhetos com iões OH são adjacentes na haloïsite.

Êstes autores não aludiram ao produto resultante do aquecimento da haloïsite o qual se admite ser formado por sílica, alumina e água.

A perda de água acarreta oscilações do índice de refracção.

Não pode incluir-se a haloïsite no número dos minerais mais abundantes nos depósitos sedimentares, ainda que, haja possibilidade de provir de uma alteração local de tais jazigos.

HENDRICKS e FRY reconheceram-na em solos americanos (1930).

Também ROSS e KERR (1934), SCHLÜNZ (1936), MICHEL LÉVY e NYART (1939), assinalaram a sua presença em argila de várias regiões nas quais aparece só, ou associada a outros minerais: caulinite, alofana, hidrargilite e alunite.

MEHMEL (1937) informou de que a haloïsite acompanha, muitas vezes, a metaholoïsite.

Há as indicações fornecidas por MARSHALL (1937) e SEARLE (1398), de que se encontra haloïsite em argilas utilizadas na cerâmica.

A desidratação, a que se refere a curva indicada na fig. 1, permitiu verificar mais uma vez, a existência da haloïsite numa argila; mostra ainda, que a constitui essencialmente.

Análise microscópica: Diferentes autores consideraram a haloïsite um mineral amorfo.

ROGERS (1917), denominou-a equivalente amorfo da caulinite.

Aparece enumerada por LACROIX (1922, 498), entre as argilas criptocristalinas ou colóides de origem química.

ROSS e KERR (1934), opinaram, que o estado de cristalização da haloïsite é intermédio entre o das partículas microcristalinas de caulinite e o da alofana, muito dividida.

Há uma outra referência mais antiga à cristalização da haloïsite; LACROIX (1893-1895, 472), citou-a entre as argilas biaxiais negativas.

A investigação roentgenográfica feita por ERDMANNDÖRFER (1930) e os diagramas Debye-Scherrer, a que aludem HENDRICKS e FRY (1930), KELLEY, DORE e BROWN (1931), ROSS e KERR (1934), provaram que a haloïsite é um mineral cristalizado.

MARSHALL (1937) atribuiu-lhe uma cristalização menos perfeita do que a da caulinite e salientou a dificuldade de a reconhecer ao microscópio.

Segundo NAGELSCHMIDT (1939) a haloïsite não mostra em

geral dupla refracção, a falta da qual tinha explicado em 1934, por uma pequena grandeza das partículas.

O mineral preponderante na argila de Leiria, que a desidratação indicou ser haloïsite, quando visto ao microscópio e desprovido de revestimento, mostra-se incolor e dotado de uma refringência fraca. Polariza em tons cinzentos. Tem sinal óptico negativo.

A maior parte das lamelas que aparecem na argila de Leiria, têm contornos irregulares; no entanto, observa-se em algumas, a tendência para o idiomorfismo dos cristais, em que foram destacadas. Conseguimos assim verificar, que concorrem para a constituïção daqueles, um prisma e o clinopinacóide.

Êste aspecto é apontado para cristais de caulinite; o mesmo acontece com o do cristal representado na fig. 1, Est. VII.

Como se nota vulgarmente, em cristais de hábito análogo, aparece encurvado. Tal curvatura, bem como as reduzidas dimensões das formas, em que aparece, têm sido indicadas, entre as características de várias formas de caulinite.

A referência mais antiga de que temos conhecimento a cristais assim constituídos, fê-la SOMMERS (1922). Posteriormente à alusão dêste petrógrafo, apareceu a de ROSS e KERR (1930).

No trabalho de 1930, ROSS e KERR, apresentaram fotografias de cristais alongados, mas com curvatura muito menos acentuada, do que tinha o da argila por nós observada.

Vários autores interpretaram o alongamento e curvatura exibidos pelos cristais de caulinite.

Para ROSS e KERR bastam as duas características citadas, para os distinguir das formas constituídas pela dickite.

Idênticamente, ao que verificámos na argila proveniente de Leiria, a haloïsite e a caulinite foram encontradas associadas, em formações argilosas de Hickory e de Roll (ROSS e KERR, 1934).

Completam a composição mineralógica desta rocha portuguesa, quartzo, zircão, rútilo e pirite.

O quartzo mostra as caracteristícas ópticas vulgares. Representa uma das formas sob as quais a sílica aparece nas argilas; um outro mineral componente das mesmas rochas, por ela formado, é a cristobalite. Apesar das partículas de quartzo medirem por vezes 0,1 μ (GRIM e BRAY, 1936) admite-se a probabilidade da cristobalite se apresentar em fragmentos de menor tamanho (MARSHALL, 1935 *c* e MOOS, 1938).

O zircão, quando idiomórfico, fornece secções hexagonais, denotando que o seu contôrno resulta da associação do prisma {100} e da protopirâmide nos cristais. As inclusões distribuem-se na direcção do alongamento. É acentuadamente pleocróico, relacionando-se com n_g um tom verde-escuro e com n_p uma coloração verde-amarelada.

Há uma alteração para malacon. Devido à transformação, reconhecem-se no mesmo cristal, propriedades ópticas diferentes. Umas, caracterizam o mineral inalterado, em que o pleocroísmo determina as tonalidades mencionadas. Com as porções em que se reconhecem estas características, misturam-se outras coloridas de castanho-escuro, a coloração das quais foi adquirida pela passagem a malacon.

No zircão as côres de polarização apresentam-se irisadas e vivas; o produto de alteração é isótropo.

O rútilo, aparece em cristais de contôrno irregular, em que o pleocroísmo determina o aparecimento das tonalidades azul-clara e amarelo-esbranquiçada; o pleocroísmo nota-se mais do que nos outros cujo aspecto tende para o acicular.

As formas, em que cristaliza a pirite, são desprovidas de contôrno regular.

Argila-H

Usámos vários processos para estudar a argila-H.

Antes de a fraccionarmos procedemos à determinação da capacidade de troca de bases e do valor do pH.

Capacidade de troca de bases: Várias características das rochas argilosas, importantes na sua aplicação industrial, dependem do valor mais ou menos elevado de T.

Além disso, tais propriedades parecem estar ligadas à natureza dos catiões de troca, cuja influência na plasticidade do solo, é considerável.

Verifica-se, o aumento do número de plasticidade e o decrescimento dos limites desta característica, com a presença dos iões Na, Mg e Ca.

No entanto, a alta hidratação e a acção dispersiva do ião Na, elevam mais do que os iões bivalentes, a plasticidade da rocha por êle saturada.



Fig. 1. — Um aspecto dos jazigos argilosos de Leiria (fotografia tirada das proximidades do Castelo).

Fot. do Dr. Cotelo Neiva

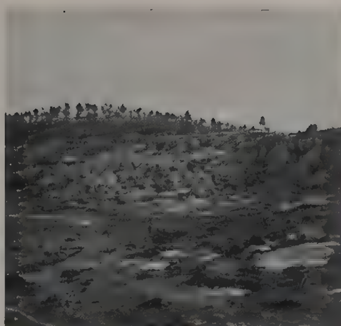


Fig. 2. — Barreiro argiloso situado na margem direita do Cávado (Cruto — Cabanelas).

Fot. do Dr. Carlos Teixeira



Fig. 3 — Corte feito nos depósitos argilosos existentes na margem direita do Cávado pela estrada Pôrto-Barcelos.

Fot. do Dr. Carlos Teixeira



Fig. 1. — Outro aspecto do jazigo de argila de Cruto — Cabanelas.



Fig. 2. — Aspecto da extracção da argila negra nos Carvalhinhos (próximo de Prado)

Fots. do Dr. Carlos Teixeira

JENNY (1936) considera a capacidade de troca de bases uma propriedade das partículas coloidais carregadas negativamente.

É considerada por ROBORGH e KOLMEIJER (1936) inerente a uma camada pouco acentuada, composta por um produto secundário coloidal originado por meteorização.

Foi sugerido por BAR e TENDERLOO (1936) que a troca de catiões não devia ser a mesma para todos os minerais das argilas.

SCHACHTSCHABEL (1940), verificou a desigual substituïção de catiões a que êstes investigadores se referiram e atribuíu-a a dois factores: o tamanho dos iões e a rêde onde ela se efectua.

A tese de PAGE — The relation of ionic size to the fixation of potassium and other cations by colloidal clay — publicada em 1940, forneceu elementos, evidenciando também a importância do tamanho dos catiões substituíveis.

O trabalho de PAGE dá lugar a uma conclusão: é de que os catiões adsorvidos se encontram à superfície dos minerais das argilas e não a alguma distância dela, como indica o conceito de JENNY (1932), ou exige a hipótese da camada dupla (ALEXANDER 1937, 111, e HAUSER e HIRSON, 1939).

Há diferentes métodos para determinar o valor de T; encontram-se alusões a tais processos nos trabalhos de ENDELL e VAGELER (1932), HOFMANN e GIESE (1939), PURI e UPPAL (1939).

Ainda que vários investigadores, entre os quais figura WIEGNER (1931), julgassem a substituïção de catiões relacionada com diferenças do seu grau de hidratação, tal base não pode explicá-la de modo satisfatório. Foi impossível, devido à falta de tempo, para permanecermos em laboratórios apetrechados com material apropriado, verificar quais os iões adsorvidos, pelas formações a que fazemos referência.

Limitamo-nos a determinar os valores correspondentes a T.

A comparação da capacidade de adsorção em minerais das rochas argilosas levou-nos a aplicar a propriedade mencionada, pois o conhecimento do número relativo à capacidade de adsorção de alguns silicatos é aproveitado na sistemática de tais minerais.

Uma porção do material colhido em Leiria, que denominámos argila-H, foi saturada pela soda. Concluímos, que o valor de HISSINK era igual a 10. O resultado dêste ensaio não nos permite atribuir uma designação ao mineral preponderante na argila citada; deixa

englobá-lo num grupo de silicatos, que se hidratam ligeiramente e providos de pequena capacidade de adsorção.

Segundo MARSHALL (1935 *c*), o valor que conseguimos, pode corresponder ao da capacidade de troca de bases, própria de alguns minerais, entre os quais, citou, a haloïsite e a caulinite.

GRIM (1940 e 1942) salientou o reduzido poder adsorvente dos silicatos acima indicados.

Conclui-se, pelo valor de HISSINK determinado, que na argila a que se refere se encontram um ou mais silicatos do «grupo da caulinite» (HOYOS DE CASTRO, 1942).

Determinação do valor do pH: As propriedades de uma rocha argilosa são consideradas funções das reacções entre agentes floculantes, agentes peptizantes e a camada envolvente de partículas que a compõem.

O invólucro, constituído por sílica, alumina, sais básicos de alumínio e água, rodeia um núcleo mais ou menos insolúvel. Quando as particulas estão em contacto com H_2O, parte dos sais de alumínio passa a uma solução.

A acidez de uma rocha argilosa apresenta-se de um modo complexo. Deriva, não só da própria rocha, pois é proporcional à concentração da suspensão, mas também de uma proporção de compostos por ela cedidos à água e que parecem não se relacionar com as partículas.

Julgámos que algumas determinações indicadas em vários trabalhos se referem a uma acidez aparente.

Tendo aplicado nas determinações dos valores do pH argilas e caulinos-H, conseguimos valores compreendidos entre 3 e 8, 4, os quais foram apontados por Hall, como limites dos que são verificados em suspensões aquosas de rochas argilosas.

Para a argila a que temos feito referência obtivemos 6,05.

Fracção A

Análise microscópica: As partículas mais numerosas, existentes nesta fracção da argila explorada em Leiria, apresentam um revestimento idêntico àquêle descrito; nota-se, porém, que é mais reduzido, modificando-se o aspecto dos cristais, os quais se mostram parcial ou completamente esverdeados.

Obtivemos figuras de interferência em que verificámos com nitidez, um carácter óptico negativo.

A refringência e birrefringência são fracas. O ângulo 2 V medido, atingiu 40° — êste valor revela a presença de caulinite.

Entram na composição mineralógica da fracção ***A*** : o mineral citado, haloïsite, quartzo, zircão, rútilo e pirite. A dispersão não originou o reconhecimento de qualquer mineral, além dos que tinhamos classificado.

Quando os grãos de quartzo são providos de invólucro, êste atinge raramente todo o cristal.

No zircão inalterado, idio, ou alotriomórfico, observa-se o pleocroísmo mencionado na pg. 20. Ao lado dos cristais assim coloridos aparecem outros, totalmente convertidos em malacon.

O rútilo, também raro na fracção ***A***, exibe as propriedades ópticas características dos cristais apontados no estudo da argila sem dispersão.

Fracção B

Dominam entre as partículas de 10 μ, as que têm propriedades ópticas idênticas às dos silicatos de alumínio, existentes na fracção ***A***. Desprovidas de revestimento, são transparentes e incolores. Têm refringência fraca; polarizam em tons cinzentos.

Não é possível aplicar luz convergente a partículas de 10 μ.

As características ópticas enumeradas são comuns à haloïsite e à caulinite; esta foi identificada com a aplicação da análise cromática.

Dois outros minerais se associam aos silicatos indicados: o zircão e o rútilo.

O zircão mostra o aspecto acima descrito.

Análogamente ao que sucede com o zircão, o óxido de titânio aparece também com as propriedades apresentadas pelos cristais de maiores dimensões encontrados na rocha.

Análise cromática: É um processo de análise de minerais, desconhecido no nosso País; tem sido empregado com sucesso na classificação de silicatos existentes nas rochas argilosas.

Supomos, que a aplicação da análise cromática a êstes minerais data de 1930; anteriormente verificou-se que absorviam corantes e alguns dêles se tornavam pleocróicos.

Pretendendo medir a plasticidade das argilas pelo uso de corantes, Ashley, observou em 1909, que adsorviam o verde brilhante e o verde de malaquite.

No mesmo ano, Grandjean notou o pleocroísmo adquirido pela caulinite devido à adsorção de vários reagentes: violeta de genciana, azul de metileno, azul de anilina, violeta de anilina e safranina.

Posteriormente, ROSS e KERR (1930) e depois BOSAZZA (1940), aludiram à utilidade do verde malaquite para reconhecer minerais essenciais das rochas argilosas.

Soluções de outros corantes podem substituir as dos que enumerámos. Demonstra a nossa afirmação, quanto ao vermelho de magenta, a aplicação que dêle fizemos para a identificação de um silicato da fracção ***B*** o qual, depois de o ter adsorvido mostrou as côres vermelho-rubi e amarelo-alaranjada.

A adsorção de corantes e a aquisição de pleocroísmo são consideradas por ROSS e KERR (1930), características da caulinite.

Designámos assim o silicato colorido pelo vermelho de magenta.

Fracção C

A importância atribuída às partículas de pequeno tamanho quanto às propriedades de um solo, justifica a necessidade do estudo das fracções das rochas argilosas por elas constituídas.

Julga-se que as partículas de 5 μ afectam as constantes de Atterberg. Há quem afirme que os solos com uma percentagem de tais partículas, inferior a 20 %, não são plásticos.

É curioso notar que os resultados conseguidos em solos sintéticos demostram existir uma relação entre o número de plasticidade e a proporção de partículas de 5 μ.

$$N. P. = 0,6\ A\text{-}12$$

Para o estudo da fracção ***C*** recorremos às análises térmica diferencial e óptica.

Análise térmica diferencial: Embora possa aplicar-se em análises quantitativas (SCHAFER e RUSSEL, 1942), é geralmente utilizada para a classificação de minerais.

As curvas apresentadas em várias publicações, referem-se na maioria dos casos a exemplares compostos por um mineral; mais raramente revelam a presença de vários minerais em amostras prèviamente atribuídas a um só.

Não seguimos para o traçado das curvas térmicas diferenciais, o processo geralmente usado motivo que explica o aspecto diferente exibido pelas que obtivemos.

Além das aplicações do método de aquecimento empregadas em tôdas as investigações relacionadas com êste tipo de curvas, as fig. 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11 e 14, mostram traduzidas por um traço interrompido, as aplicações do método de arrefecimento, mais limitadas que as outras no domínio petrográfico.

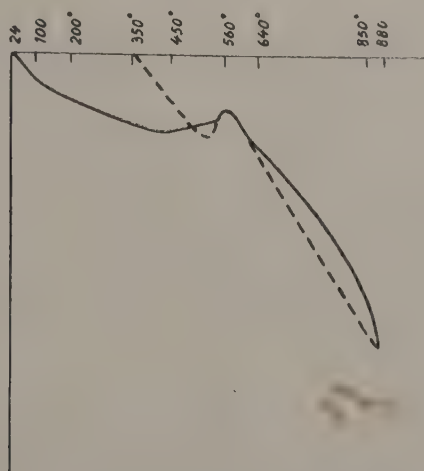


Fig. 2. — Curva de desidratação correspondente à argila colhida em Leiria (fracção C)

A curva térmica diferencial, fig. 2, fornecida por partículas de 5 μ separadas da argila já analisada por outros métodos, mostra dois efeitos térmicos principais. O que tem início a 350°, revela a presença de hidrargilite (URBAIN, 1937 e GRIM e ROWLAND, 1942).

Êste mineral foi incluído por MEHMEL (1939) no número dos que se associam em pequena quantidade aos silicatos denominados minerais das argilas.

No exemplar havia também haloïsite responsável pela reacção

endotérmica, ocorrida entre 500 e 600° (URBAIN, 1937 e GRIM e ROWLAND, 1942), bem como pela transformação exotérmica que se lhe segue.

Os dois silicatos a cuja presença na argila de Leiria acabámos de fazer alusão, tinham sido reconhecidos entre os componentes de uma argila de Liège (ROSS e KERR, 1934).

Análise microscópica: Com o auxílio do microscópio, reconhecem-se na fracção ***C*** vários tipos de partículas.

As mais numerosas, de forma irregular, são incolores (hidrargilite e haloïsite); nas restantes distinguem-se colorações e contornos variados. Predominam entre estas partículas as que têm refringência elevada, côr levemente amarelada e polarizam em tons vivos, por vezes irisados (rútilo).

Mais dois minerais entram na composição da fracção designada por ***C***: um dêles apresenta-se transparente e colorido de castanho, o outro é opaco (pirite).

Não se podem deteminar em cada partícula de 5 μ outras características ópticas além das que citámos. No entanto, a forma sob a qual se apresentam facilita-lhes disporem-se durante a evaporação da água da suspensão, em arranjos susceptíveis de exame petrográfico. Os aglomerados, assim originados, mostram uma espécie de revestimento amarelado. Resulta, de tal associação, exibirem, quando vistos ao microscópio, um aspecto semelhante ao dos feldspatos caulinizados.

A concentração dos minerais menos abundantes contribui para a coloração acastanhada das partes do agregado, onde se realizou; as porções nas quais se reconhecem apenas partículas incolores polarizam em tonalidades cinzentas.

Idênticamente ao que se verifica nos agregados produzidos pela coagulação de partículas cuja forma não é esférica (HELLER, 1937), aquêles originados da maneira citada, são anisotrópicos.

O caracter óptico dos arranjos, verificado em figuras de interferência análogas às das secções normais à bissectriz aguda, é sempre negativo.

Constituem os agregados a cuja observação óptica acabámos de fazer referência, particulas lamelares. Pela evaporação lenta da suspensão que as contém reünem-se em camadas de aspecto foliáceo, muito coerentes, a origem das quais pode ser baseada no facto das

suas componentes se distribuírem de maneira que as superfícies mais extensas sejam paralelas umas às outras, HENDRICKS (1936). Tal processo de sedimentação, é bem demonstrado pelas figuras de interferência.

A sedimentação das partículas de 2 e de 1 μ faz-se de maneira idêntica à que notámos para as de 5 μ, levando a uma conclusão idêntica, quanto à forma sob a qual se apresentam.

Fracção D

Análise térmica diferencial: Dois silicatos, identificados na fracção *C* da argila vinda de Leiria, constituem também partículas de 2 μ. Revelam a sua presença as reacções traduzidas na curva térmica diferencial, fig. 3.

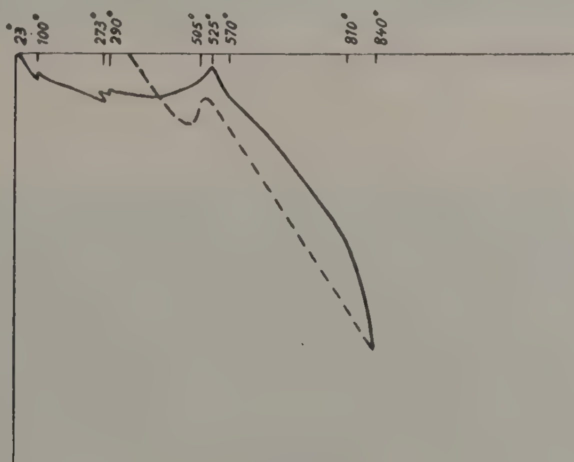


Fig. 3. — Curva térmica diferencial da argila proveniente de Leiria (fracção D)

A porção da curva correspondente às temperaturas de 23 a 525,° indica a existência de hidrargilite. O efeito endotérmico iniciado então e a transformação exotérmica foram produzidos pela haloïsite.

Análise microscópica: Confirmando as indicações dadas pela análise térmica diferencial, as partículas de 2μ, dominantes na

fracção ***D***, são idênticas em aspecto às que preponderam na fracção ***C***.

Notam-se ainda, na mesma preparação, outras partículas, com formas variáveis e diferentemente coloridas.

Entre elas, destacam-se pela sua freqüência, as de rútilo, providas de um relêvo elevado e de coloração amarelada; têm contôrno arredondado.

Os agregados, cujo aparecimento é determinado por uma causa análoga à que presidiu à formação daqueles notados na fracção ***C***, são também revestidos por um produto amarelo-esverdeado.

As partículas coloridas, incorporadas no aglomerado, imprimem uma coloração acastanhada às porções onde se distribuem e originam, pela sua presença, uma variabilidade na côr de polarização dos arranjos em que entram. Êstes agregados, òpticamente negativos, fornecem figuras de interferência, mostrando analogia com as de secções de cristais biaxiais.

Fracção E

Destacámos o papel desempenhado pelas partículas de 5 μ na plasticidade do material onde se encontram.

Os ensaios, feitos em solos sintéticos, demonstraram que, anàlogamente ao que se verificou com estas partículas, era possível relacionar o número de plasticidade com a percentagem das partículas de 1 μ.

$$N.\,P. = O,66\,A - 10$$

Se a proporção de partículas de 1 μ descer abaixo de 15 %, o solo, em geral, não mostra plasticidade.

As investigações de MARSHALL (1935 *a*) e as de TRUOG e seus colaboradores (1936), mostram que na composição mineralógica das fracções constituídas pelas partículas inferiores a 2 μ, entram muito poucos minerais inalterados.

Usámos, para o estudo da fracção ***E***, as análises roentgenográfica e microscópica.

Análise roentgenográfica: Aos métodos de análise aplicados para classificar os minerais representados na argila de um



Fig. 1. — Barreiro argiloso situado junto de Barcelos.

Fot. do Dr. Carlos Teixeira



Fig. 2. — Jazigo argiloso de Vilar.



Fig. 1 — Depósito de caulino



Fig. 2 — Um jazigo



tar existente em Alvarães.



o de Alvarães.

Fots. do Eng. A. Barata da Rocha



Fig. 1 — Jazigo de caulino de São-Vicente-de-Pereira.



Fig. 2 — Barreiro caulínico de São-Gens.

barreiro de Leiria, juntámos o roentgenográfico, que aproveitámos para estudar a composição mineralógica da fracção composta de partículas de 1 μ.

Para obtermos o diagrama que se lhes refere, (fig. 1, Est. XIII), empregámos uma câmara com o diâmetro de 9 cm. Utilizámos a radiação Cu ($K\alpha = 1,537$ Å), sendo de 0,08 mm. a espessura do filtro. A fotografia tem uma exposição de 2 horas, a 20 m A.

No quadro n.º 2, estão indicados os valores calculados para θ e para d.

As intensidades são expressas, empregando as seguintes designações:

m f — muito fraca
f — fraca
med. — média
F — forte
b F — bastante forte
m F — muito forte.

QUADRO N.º 2

Diagrama Debye-Scherrer da argila de Leiria (fracção *E*)
Cu $K\alpha = 1,537$ Å. Diâmetro da câmara 9 cm.

Número das linhas	Película mm.	θ	d em Å	Intensidade
1	20	6° 18'	7,005	m F
2	31,5	10° 2'	4,401	b F
3	33,5	10° 42'	4,138	m f
4	39,5	12° 36'	3,523	F
5	42	13° 18'	3,340	med.
6	50	15° 54'	2,805	med.
7	52	16° 30'	2,705	f
8	60	19° 18'	2,325	F
9	62	19° 42'	2,279	f
10	67	21° 18'	2,115	m f
11	71,5	22° 47'	1,984	f
12	87	27° 42'	1,653	med.
13	89	28° 18'	1,620	f
14	94,5	31° 7'	1,487	f
15	98	31° 12'	1,483	med.

Da comparação dos valores de d, que indicámos com outros apontados por vários autores (RINNE, 1924, KERR, 1930, MEHMEL, 1935, CLARK, 1937, LAPPARENT 1937, URBAIN, 1937, ALEXANDER, 1939, KELLEY e colaboradores, 1939), tirámos a conclusão de que no material por nós analisado, existe caulinite.

Salientamos a semelhança de valores indicados com alguns mencionados por KERR (1930), relativos a uma caulinite de Brooklyn.

Análise microscópica: Uma ampliação conveniente, permite reconhecer, nas partículas de 1 μ dois tipos: incolores e coradas.

Os agregados, englobando os dois minerais, têm origem idêntica à dos que tinhamos observado.

Como acontece naqueles arranjos o aspecto e a coloração dependem da percentagem das partículas menos abundantes.

O carácter óptico dos agregados compostos essencialmente pelo mineral incolor, caulinite, é predominantemente negativo. Apenas dois se mostraram positivos.

Fracção F

O interêsse em determinar a composição mineralógica desta fracção é aumentado pelas características atribuídas às partículas coloidais, nela englobadas.

Tem sido pôsto em evidência o papel desempenhado por tais partículas na dispersão, floculação, adsorção e porosidade do material que as contém.

É com duas propriedades dos sistemas coloidais já citadas — floculação e adsorção — com a precipitação mútua, estabilidade, adesão entre partículas e entre a partícula e o soluto que se julga estarem relacionados os fenómenos electrocinéticos.

Aponta-se a intervenção de dois factores na estabilidade do estado coloidal: potencial electrocinético e hidratação. O colóide mantém-se estável, desde que se lhe conserve a carga ou a hidratação; a eliminação de ambas acarreta a coagulação.

Julgam-se as partículas coloidais providas de uma actividade físico-química muito mais acentuada que a das outras, de maiores dimensões. No entanto, as propriedades físico-químicas do material coloidal variam com a relação SiO_2/sesquióxidos.

Assim, a capacidade adsorvente do colóide para catiões, em geral, eleva-se tanto mais, quanto maior é a relação dos acidóides para os basóides e mais baixo o ponto isoeléctrico. A mesma relação determina o número relativo de iões OH e iões H atraídos pelo colóide; se corresponde a um valor baixo, os iões OH excederão os iões H. Excedido o ponto isoeléctrico destaca-se a troca de catiões; com um pH inferior evidencia-se a troca de aniões.

Todavia, como existem componentes do colóide anfotéricos pode ocorrer, apesar da relação citada, ter um valor baixo, uma dissociação do basóide acentuada com um pH alto. É possível então uma capacidade de troca de catiões idêntica, ou mesmo maior, que a adsorção notada em colóides de elevada relação acidóides/basóides.

Aludimos à influência exercida por esta relação nas propriedades das partículas coloidais; acrescentamos agora, que além do facto mencionado, intervém nas características do colóide, a natureza da combinação entre os seus componentes.

Quando a relação acidóides/basóides decresce, ocasiona uma diminuïção das constantes de Atterberg.

Na opinião de MATTSON (1932), os colóides portadores de silício e de alumínio, são providos de alta capacidade de troca de bases, intumescem muito quando estão saturados pelo sódio e mostram grande plasticidade. As propriedades enumeradas, manifestam-se em menor grau, nos colóides com ferro e alumínio.

A percentagem e a natureza do material coloidal influêm na plasticidade; variam com elas os efeitos dos iões adsorvidos. Está relacionada com o ião que satura o solo, a quantidade de água necessária para produzir efeitos de plasticidade.

Os solos saturados pelo Na, exigem mais água para se tornarem plásticos, do que precisam aquêles saturados pelo K. O grau de hidratação e a acção dispersiva do ião Na tornam os solos, em cuja saturação entraram mais plásticos do que outros saturados por iões bivalentes.

Entre as funções desempenhadas pelos colóides citámos a exercida na porosidade da rocha que os contém.

É conhecida a grande importância que tem para a cozedura dos materiais aplicados na cerâmica, o aumento da porosidade.

As partículas componentes da fracção ***F*** têm forma lamelar. Baseámos a afirmação não só no modo de formação dos aglo-

merados por elas compostos idêntico àquêle por que foram originados os agregados, englobando as componentes de 5, 2 e 1 μ, mas ainda em duas outras observações.

Na suspensão que continha as partículas coloidais, a coloração azulada, uniforme, modificou-se pela agitação, notando-se umas riscas escuras e outras claras — tal efeito liga-se à presença de partículas sem forma esférica. (FREUNDLICH e JONES, 1936).

Uma conclusão mais precisa é tirada da observação ultra-microscópica da mesma suspensão.

Análise ultra-microscópica: A cintilação das partículas, indica que são lamelares (LEOMIS e FIDIAM, 1940).

Recordamos a afirmação de HUMBERT e SHAW de que as partículas alongadas abundam em argilas por elês observadas com o microscópio electrónico. No trabalho publicado em 1941 apresentaram uma fotografia de partículas de dickite, exibindo êste aspecto.

Aumentam assim as observações confirmando a opinião de alguns autores àcêrca da forma lamelar apresentada pelas componentes, de pequeno tamanho, dos solos.

Análise microscópica: Os agregados das partículas a cuja forma aludimos, têm composição mineralógica idêntica à daqueles constituídos pelas componentes de 1 μ: predomina um mineral incolor semelhante ao preponderante na composição do material designado por fracção ***E***; associam-se-lhes partículas coradas.

Denominámos pois, caulinite, o mineral essencial na fracção ***E***; a sua presença é confirmada pela prontidão com que a suspensão floculou, quando lhe adicionámos ácido clorídrico.

Não foi possível, devido à falta de material necessário, classificar alguns minerais representados em fracções da rocha de Leiria e de outras formações.

Seria proveitoso estudá-los, principalmente os que acompanham o mineral dominante nas fracções ***F***.

SIDERI e LIAMINA (1942) destacaram a influência dos produtos acessórios resultantes da alteração superficial nas propriedades do complexo coloidal do solo. Os mesmos autores admitem que a acumulação destas «contaminações» pode dar uma ideia, mais precisa, das transformações que intervieram na génese da formação.

* * *

Na argila de Leiria reconhecemos haloïsite, caulinite, quartzo, hidrargilite, rútilo, zircão e pirite.

A associação dos silicatos caulinite e hidrargilite é curiosa; parece confirmar a opinião de alguns autores, quanto à formação de minerais das argilas segundo um processo que não se verificou experimentalmente e aparece traduzido pelo esquema:

ortoclase ⟶ sericite ⟶ caulinite ⟶ hidrargilite

A fábrica Lusitânia emprega no fabrico de louça a rocha com a composição mineralógica acima mencionada.

IV

ARGILA CAULÍNICA DE PRADO, VILA VERDE (BRAGA)

O barreiro, onde foi colhida a argila que passamos a estudar, figura entre os depósitos sedimentares, situados na margem direita do Cávado.

Em 1935 o Eng. Freire de Andrade assinalou a existência dêstes depósitos.

Também lhes fizeram referência, assim como formações relacionadas com êles o Prof. ORLANDO RIBEIRO, o Dr. COTELO NEIVA e o Dr. CARLOS TEIXEIRA (1943 *b*).

Segundo o Dr. CARLOS TEIXEIRA (1944 *b*), os leitos da argila constituem, em profundidade, uma parte das formações existentes na região de Cabanelas as quais se estendem além do Prado.

Admite a possibilidade das argilas se encontrarem em alguns pontos abaixo do nível actual do rio. Sobrepõem-se-lhes formações onde aparecem leitos de calhaus e se nota uma estratificação entrecruzada, fig. 4.

A fig. 3, Est. I mostra um corte feito nos depósitos mencionados, pela estrada Pôrto-Barcelos. Estão incluídos no Pliocéncio na carta publicada em 1899.

Aquêles geólogos aludiram à presença de fósseis de vegetais em algumas das formações citadas e atribuíram-lhes uma idade cenozóica.

Posteriormente o Dr. CARLOS TEIXEIRA (1944 *b*), opinou que os depósitos deviam estar formados ou em via de formação durante

o Vilafranquiano. Na sua opinião, as argilas lignitosas devem ser de idade muito próxima ou contemporâneas das formações de Rio-Maior, classificadas pelo Dr. G. ZBYSZEWSKI, (1943 *b*), como do Pliocénico superior.

Forneceu uma outra indicação quanto à génese e conservação dos depósitos. Considerou-os lagunares e originados pelo Cávado e pelo Homem. Um movimento posterior ao Pliocénico e anterior ao Quaternário médio teria determinado a sua descida até à posição actual. Fundou a explicação da conservação destas formações, no facto da descida ter atingido o bloco da margem direita do Cávado.



Fig. 4. — Formação com estratificação entrecruzada
Fot. do Dr. Carlos Teixeira

Um dos barreiros fica situado em Cruto — Cabanelas (Est. I, fig. 2 e Est. II, fig. 1). Na fig. 2, Est. II, aparecem poços onde é extraído o material do jazigo de Carvalhinhos.

A fig. 1, Est. III, refere-se a um depósito situado junto de Barcelos.

No trabalho escrito em 1899, ROCHA PEIXOTO fêz referência à aplicação das argilas de regiões vizinhas do Prado no fabrico de louças.

A classificação feita pelo Prof. CHARLES LEPIERRE de argilas provenientes de Cabanelas, Cruto e lugar da Cova e os resultados dos ensaios aproveitados para as classificar encontram-se no trabalho que publicou em 1899. ROCHA PEIXOTO (1899-1903) incluíu aquêles resultados no seu artigo « As olarias do Prado ».

Aparece nesta publicação uma alusão às observações realizadas pelo Prof. CHARLES LEPIERRE, numa argila de Tijosa.

Macroscopia: Os blocos de argila do Prado são coloridos de amarelo.

Macroscòpicamente reconhece-se o quartzo distribuído heterogèneamente no silicato essencial.

É o quartzo, que predomina na fracção ***C***, separada pela análise mecânica.

O ferro origina, por vezes, manchas acastanhadas nos exemplares.

Análise mecânica:

Fracção	***a***	—	—
Fracção	***b***	—	20,60 %
Fracção	***c***	—	36,70 %
Fracção	***d***	—	42,70 %

As proporções das partículas de 20, 10 e de 5 μ são aproximadas.

Cozedura: Uma coloração vermelho-escura substitui, devido à cozedura, a côr amarela que a argila de Prado tinha antes de submetida àquêle ensaio.

O colorido adquirido significa que na rocha, a percentagem de ferro é grande relativamente, à de alumina.

Análise química:

SiO_2	50,54
TiO_2	0,86
Al_2O_3	25,38
Fe_2O_3	6,02
FeO	0,31
CaO	0,22
MgO	0,87

Mn O	vestígios
H_2O+	8,75
H_2O-	4,24
K_2O	2,82
Na_2O	0,52
P_2O_5	0,15
	100,67

Hidratação: Atinge um grau pouco elevado na argila do Prado. Por tal motivo pode concluir-se ser constituída fundamentalmente por um dos minerais do caulino.

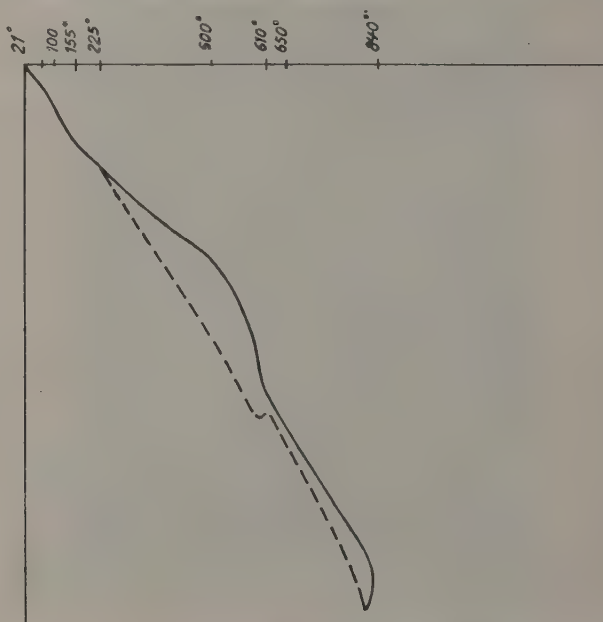
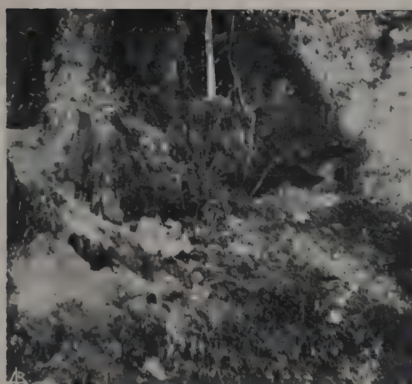
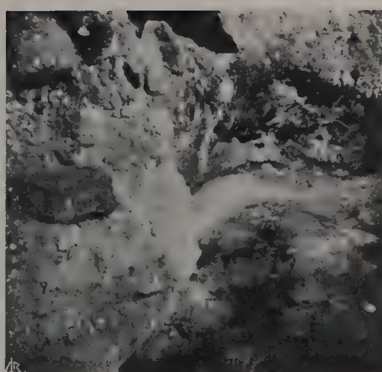


Fig. 5. — Curva térmica diferencial da argila explorada no Prado

Análise térmica diferencial: Observando a curva térmica fornecida pela argila colhida no Prado, fig. 5, notam-se como efeitos principais do calor duas reacções endotérmicas com início às temperaturas de 100 e de 500° e uma outra exotérmica que se passou além de 840°.

Por uma transformação mencionada, concluímos que na argila aquecida existe caulinite.





Figs. 1 e 2. — Pegmatito de Freitas parcialmente alterado numa formação montmorilonítica.

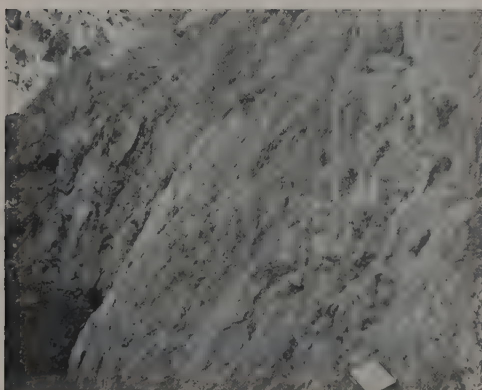


Fig. 3. — Falhas do jazigo de Carvalhal-do-Estanho preenchidas por uma formação com montmorilonite.

Fots. do Dr. Cotelo Neiva

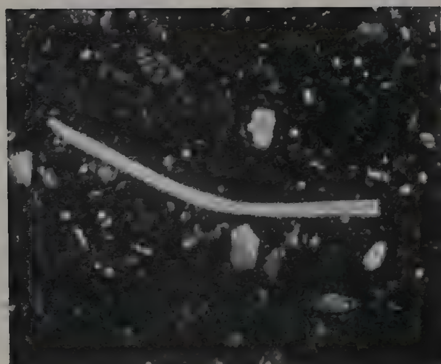


Fig. 1 — Cristal de caulinite (argila extraída em Leiria)

Luz polarizada paralela.

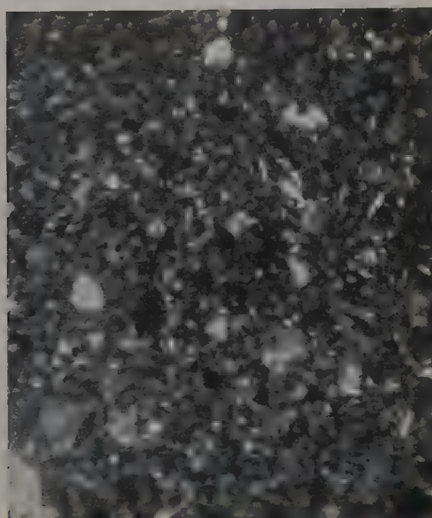


Fig. 2 — Argila do Prado.

Luz polarizada paralela.

O efeito endotérmico inicial não influi na interpretação da curva; já notado em análises de uma caulinite e de argilas em que ela prepondera, é desconhecida a sua significação.

A nossa conclusão, quanto à presença do silicato mencionado funda-se na segunda reacção citada.

Há publicações com a informação de que tal absorção de calor, se relaciona com a perda de água combinada.

Mais investigadores fizeram alusão à reacção endotérmica da caulinite entre 500 e 600°: PIETERS (1928), TOMKEIEFF (1933), AGAFONOFF e colaboradores (1933 e 1934), SALMANG (1935, 100), INSLEY e EWELL (1935), LAPPARENT (1937 *a*), HENDRICKS e ALEXANDER (1939) e GRIM e ROWLAND (1942).

A transformação exotérmica entre 900 e 1000° verificada quando se aquece aquêle mineral, deve para a argila do Prado estar ligada à que começou a 840°.

Vários autores se referiram ao fenómeno ocorrido entre as temperaturas elevadas citadas: PIETERS (1928), SALMANG (1935, 100), LAPPARENT (1937), URBAIN (1937), HENDRICKS e ALEXANDER (1939) GRIM e ROWLAND (1942).

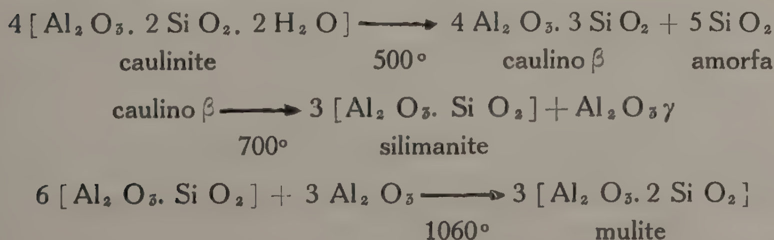
Encontram-se diferentes explicações para as modificações que experimenta a caulinite até à temperatura de 1000°.

Uma das hipótese apresentadas, para a interpretação destas transformações, admite a decomposição da caulinite em óxidos.

NAHMIAS (1933) e SALMANG (1935, 105) aludiram às opiniões a favor de tal decomposição, apresentadas por vários autores: MELLOR e HOLDCROFT (1910-1912), SOKOLOFF (1912), KEPPELER (1913), TAMMANN e PAPE (1923), BILTZ e LEMKE (1930), KRAUSE (1932).

NAMIAS em 1933, disse que a experiência confirma a concepção de MELLOR, HOLDCROFT, TAMMANN e PAPE, quanto à decomposição a 450°, do mineral citado, em $O_3 Al_2 \gamma$ e sílica amorfa.

No seu trabalho encontra-se o esquema:



$$4\,[Al_2O_3 .\, 2\,SiO_2 .\, 2\,H_2O] \xrightarrow[500^\circ]{} 4\,Al_2O_3 .\, 3\,SiO_2 + 5\,SiO_2$$

caulinite — 500° — caulino β — amorfa

$$\text{caulino } \beta \xrightarrow[700^\circ]{} 3\,[Al_2O_3 .\, SiO_2] + Al_2O_3\,\gamma$$

700° — silimanite

$$6\,[Al_2O_3 .\, SiO_2] + 3\,Al_2O_3 \xrightarrow[1060^\circ]{} 3\,[Al_2O_3 .\, 2\,SiO_2]$$

1060° — mulite

Para INSLEY e EWELL (1935), o efeito endotérmico é devido à dissociação da caulinite em vapor de água e numa mistura de alumina e de sílica amorfas.

No entanto, foi também defendida a hipótese, de se formar um silicato durante a desidratação. Citam-se, como seus partidários, Vernadsky e Rinne, os quais admitem a formação de leverrierite e de metacaulino.

Também se afirmou, que a partir da caulinite se forma a 550° o composto $Al_2Si_2O_7$.

A discordância sôbre a interpretação das modificações ocorridas durante o aquecimento do silicato mencionado estende-se também à que tem lugar a temperatura elevada.

Na opinião de SCHWARZ e KLÖS (Zeits. Anorg. Chem. 196) a formação de mulite principia a 938°.

Pelo esquema acima indicado, aquêle composto só aparece a 1060°.

Porém, NAHMIAS (1933) informou que não se verifica nenhuma mudança nos espectros Debye até 950°; apenas a 1050° a mulite está completamente formada.

Para SALMANG a reacção exotérmica principia entre 900 e 1000°; é causada por uma tranformação de alumina e por uma combinação da alumina e da sílica para dar silimanite ou mulite.

INSLEY e EWELL (1935), consideram a reacção exotérmica associada com a cristalização da $O_3Al_2\gamma$, a partir da alumina amorfa.

O primeiro material cristalino posterior à dissociação exotérmica, é pois, $O_3Al_2\gamma$; a temperatura a que se origina depende da maneira como se realiza o aquecimento.

Quando a temperatura se eleva 2° C ou mais por minuto, a formação do material cristalizado relaciona-se com o efeito endotérmico, principiado a 925° C.

Demonstram-no as fotografias obtidas por meio dos raios X, em exemplares retirados do forno, antes e logo a seguir à ocorrência da transformação exotérmica.

A $O_3Al_2\gamma$ pode, no entanto, aparecer a 875°, se a caulinite fôr aquecida durante períodos longos.

Admite-se que a sílica amorfa tem o poder de retardar a cristalização, pois, a origem da $O_3Al_2\gamma$ no caulino desidratado é rápida, com uma violenta elevação do calor enquanto, que nas

formas amorfas de alumina, a cristalização da $O_3Al_2\gamma$ se dá a temperatura mais baixa e durante um longo intervalo.

A acção da sílica, neste caso, compara-se à que ela exercia numa mudança de fase na nontronite (GEILMANN, KLEMM e MEISEL, 1932).

Considera-se provável que a sílica limite a actividade das moléculas de alumina, nos minerais do caulino desidratados, ou nas misturas de sílica e alumina amorfas.

Tôdas as moléculas de alumina têm a mesma actividade a uma dada temperatura e quando pelo aumento de temperatura excede um certo valor limite, a cristalização da $O_3Al_2\gamma$ dar-se-á ràpidamente através da massa.

Segundo INSLEY e EWELL (1935), após a desidratação, com perda da estrutura cristalina, a disposição das moléculas de sílica e de alumina na caulinite desidratada, é tal, que durante a cristalização, forma-se primeiro $O_3Al_2\gamma$ e a seguir mulite.

A condição de aquecimento da argila colhida no Prado inclui-se entre aquelas abrangidas no segundo caso a que aludimos. O aparecimento de produtos cristalizados a seguir à dissociação endotérmica, deve pois, estar relacionado com a reacção exotérmica, representada na curva.

CAILLÈRE e HÉNIN (1939), verificaram que o efeito exotérmico da caulinite se relaciona com o catião fixado.

Análise microscópica: Preponderam na argila de que observámos a hidratação partículas apresentando geralmente um revestimento parcial ou total, o qual lhes imprime o aspecto notado na fig. 2, Est. VII. Colorido de um tom esverdeado, determina a coloração da rocha. Quando aparece desprovido de tal produto, o mineral essencial tem uma refringência e birrefringência fracas. Aliam-se a estas características ópticas, um sinal óptico negativo e um ângulo 2 V, cujo valor é de 40°.

No revestimento aparece disperso um grande número de inclusões, de forma e coloração variada.

Denominámos o silicato a que aludimos, caulinite.

Nas partículas de quartzo, isentas da camada esverdeada, observam-se propriedades permitindo fazer a sua classificação.

O rútilo, pouco freqüente na argila do Prado, cristaliza em formas de aspecto acicular e em grãos. Nìtidamente pleocróico, mostra as colorações azul-clara e amarelo-pálida.

Há um outro mineral acessório, a magnetite.

Argila - H

Capacidade de troca de bases: O predomínio da caulinite na argila em estudo, explica que o valor de Hissink seja representado pelo número 10.

A pequena capacidade de troca de bases característica do mesmo silicato foi verificada por vários autores. Tem sido relacionada com diferentes factores: o hidrogénio dos oxidrilos existentes nos bordos das partículas; um dos elementos, o oxigénio e a falta de substituïção dentro da rêde. Apenas uns iões (fosfatos), ali originam substituïções.

Encontra-se freqüentemente indicado que T na caulinite é igual a 10; no entanto há a informação de aparecer representado por números compreendidos entre 3 e 15.

A sugestão de MITCHELL e de MUIR (1937), relativa ao aumento do valor de Hissink com a diminuïção do tamanho das partículas, confirmou-se quanto a êste mineral, pelos trabalhos de HARMAN e FRAULINI (1940) e de SPIEL (1940).

Determinação do valor do pH: Tal valor é na argila do Prado, 4,85.

Fracção A

Análise microscópica: As particulas de 20 μ da argila-H, são constituídas pelos minerais citados na pg. 39 e por zircão.

O mineral essencial continua a apresentar o revestimento esverdeado, o qual mostra todos os graus, desde o aspecto de pequenas manchas, ao de camada envolvendo totalmente a partícula. Tem refringência fraca e polariza em tons cinzentos. É biaxial negativo, conseguindo verificar-se o carácter óptico em alguns casos.

$$2\,V = 40^{\circ}$$

Um dos cristais apresenta o alongamento característico dos cristais da caulinite.

No quartzo nota-se o alinhamento vulgar das inclusões.

Os cristais idiomórficos de zircão compõem-se de deuteroprisma e de protopirâmide; pleocróicos, exibem as tonalidades verde-escura e amarelo-esbranquiçada.

Dois outros minerais aparecem raramente: o rútilo e a magnetite.

O óxido de titânio apresenta-se em partículas xenomórficas dotadas de pleocroísmo, traduzido de modo idêntico ao que observámos nos cristais já estudados na argila do Prado.

A magnetite inalterada mostra o brilho metálico característico.

Fracção B

Análise microscópica: Anàlogamente ao que se dá nas partículas essenciais ultrapassando 10 μ, as preponderantes na fracção **B** apresentam em geral um revestimento esverdeado, estendido a tôda, ou a uma parte da partícula.

O mineral que as constitui, também incolor, tem relêvo fraco e polariza em tons cinzentos.

Para confirmar a analogia das características ópticas observadas em luz polarizada paralela, naquelas partículas, aproveitámos a propriedade adsorvente das essenciais na fracção **B**.

Associam-se ao silicato predominante, minerais encontrados na fracção **A**; quartzo, zircão, rútilo e magnetite.

Caracterizam-nos propriedades ópticas mencionadas a propósito do estudo das partículas formadas pelos mesmos minerais e de maior tamanho.

Análise cromática: O pleocroísmo determinado pela adsorção do verde de metilo no mineral para identificar, leva-nos a denominá-lo caulinite. Apresenta os tons verde-azulado e verde amarelado.

Fracção C

Análise térmica diferencial: Pela aplicação dêste processo de análise a um bloco, concluímos ser a caulinite o mineral componente do maior número de partículas de 5 μ .

A curva térmica fig. 6, dá indicação de ocorrerem durante o aquecimento a uma temperatura vizinha de 1000°, três efeitos endotérmicos.

Já salientámos o desconhecimento do significado da reacção inicial.

À semelhança do que escrevemos a propósito da inflexão notada na curva representada na fig. 5, atribuïremos à caulinite a modificação principiada entre 500 e 600°.

Entre as partículas de 5 μ há algumas constituídas por ilite; denota a sua presença a terceira transformação revelada pela curva representada na fig. 6; julga-se estar relacionada com a destruïção da sua rêde.

A reacção exotérmica foi originada pela caulinite.

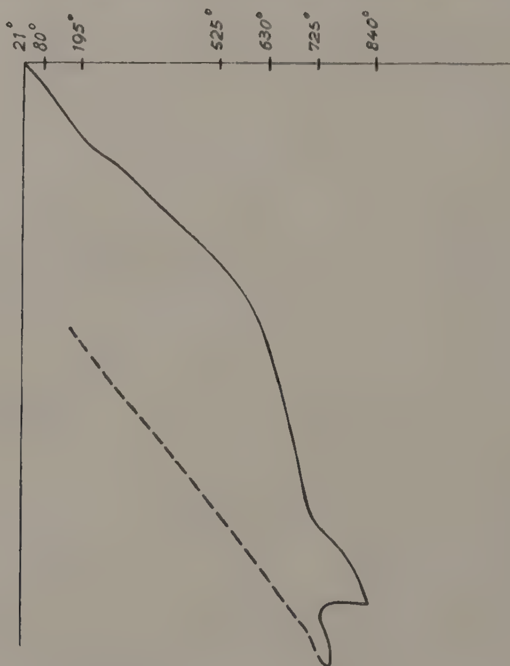


Fig. 6. — Curva térmica diferencial correspondente à fracção **C** da argila do Prado

Análise microscópica: O microscópio mostra o predomínio na fracção **C** das partículas de côr amarelo-esverdeada.

Notam-se mais dois tipos de partículas transparentes: umas, com orla escura envolvendo a porção central, amarelo-clara; outras, coloridas de castanho-amarelado. Estas têm o aspecto de lamelas micáceas; porém o seu colorido é menos intenso que o da biotite.

Como a curva térmica diferencial indica a presença de ilite, provàvelmente as suas lamelas adsorveram ferro, adquirindo o colorido.

Está representada a magnetite.

Os agregados a que as partículas mais abundantes dão uma tonalidade amarela, mostram sinal óptico negativo; as figuras de interferência comparam-se às de minerais biaxiais.

Fracções D e E

A fragilidade dos blocos compostos de partículas de 2 e de 1 μ separadas da argila colhida no Prado, impediu o uso para o estudo de tais componentes, da análise térmica diferencial.

Empregámos para identificar o mineral mais abundante nestas fracções, a capacidade de troca de bases e a análise microscópica.

Capacidade de troca de bases: Como T se aproxima de 10 em material componente das fracções **D** e **E**, pode prever-se que entra na sua composição mineralógica um ou mais silicatos do «grupo caulinite — haloïsite» (NAGELSCHMIDT, 1939).

Análise microscópica: Predominam nas fracções acima designadas, partículas de côr esverdeada semelhantes em aspecto às de 20 e de 10 μ ,providas de revestimento mais ligeiro. A identidade mencionada, bem como o sinal óptico dos agregados formados pelas componentes de 2 e de 1 μ, deixam classificar o mineral predominante das fracções **D** e **E**, como caulinite.

Há também partículas incolores, provàvelmente de quartzo, e algumas opacas.

Fracção F

Análise química: Foram determinadas no material coloidal da rocha explorada no Prado, as seguintes proporções de silica, de alumina e de água:

SiO_2 — 41,12
Al_2O_3 — 37,27
Fe_2O_3 — 9,44

$$SiO_2 / Al_2O_3 = 1,8$$
$$SiO_2 / Fe_2O_3 = 11$$
$$SiO_2 / Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 1,3$$

A composição do material coloidal está relacionada com o processo genético que transformou a rocha em solo, isto é, depende das condições existentes quando foi originado. Utilizámos, por tal motivo, os valores das relações SiO_2/Al_2O_3, SiO_2/Fe_2O_3 e $SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$ para obtermos indicações àcêrca do clima sob o qual se formou o barreiro do Prado.

Considerado o clima um elemento de importância na génese do solo, tem-se procurado relacioná-lo com o material característico, a fracção coloidal. E para esta porção de um solo seleccionam-se relações: sílica/alumina, sílica/sesquióxidos, etc.

As duas razões apontadas têm sido aplicadas nos trabalhos de vários autores.

ROBISON e HOLMES (ALBAREDA HERRERA, 1943 e GUTIÉRREZ RIOS, 1943), mostraram com as suas investigações em material coloidal de solos originados em diversas condições climáticas, que um aumento de pluviosidade provoca uma descida do valor da relação SiO_2/R_2O_3.

Além dela, REIFENBERG (ALBAREDA HERRERA, 1943) adoptou outras, $Si O_2/Al_2 O_3$ e $Si O_2/Fe_2 O_3$ para estabelecer um diagrama de solos; aparecem relacionadas com factores climáticos.

Em Espanha, L. VILAS (1943) fixou características regionais da razão $Si O_2/{}_2RO_3$. Os valores correspondentes aumentam com a aridez do clima, confirmando a diferença existente entre os solos da zona sêca e os da zona úmida.

As percentagens elevadas de alumina e de sesquióxido de ferro existentes no material coloidal da argila do Prado e o valor relativamente pequeno da relação SiO_2/R_2O_3, indicam a formação dêste material em presença da umidade; as proporções de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 elevam-se nos climas úmidos.

Entrando no quadro de Reifenberg com os valores 1,8, 11 e 1,3, encontrámos a indicação de que a formação do material coloidal fornecedor das proporções a partir das quais foram calculados, se deu sob a acção da umidade e de uma temperatura igual ou superior a 20°.

Segundo o Dr. CARLOS TEIXEIRA (1943), «no Pliocénico o clima desta parte da Europa devia caracterizar-se por grande umidade e temperatura relativamente elevada». Admite (1944), que «o clima do Vilafranquiano aparece como clima de transição entre o clima quente e úmido do Cenozóico superior e o clima de Pleistocénico».

A conclusão que tirámos das proporções determinadas pela análise química, confirmam a opinião dêste geólogo, segundo a qual os barreiros situados na margem direita do Cávado, figurando entre êles o do Prado, se formaram durante aquêle andar do Pliocénico.

Análise ultra-microscópica: A cintilação das partículas coloidais revela terem forma lamelar.

Análise microscópica: Continuámos a reconhecer no material componente da fracção **E**, o aspecto observado nos aglomerados contendo partículas de maiores dimensões. Há também predomínio das componentes esverdeadas; tal abundância revela ser a caulinite o mineral essencial nesta fracção.

A conclusão apresentada concorda com o valor da relação SiO_2/Al_2O_3, uma vez que o mineral castanho associado ao esverdeado, forma raras partículas.

Também as condições indicadas por Reifemberg para a produção de material, onde existam sílica e alumina na quantidade existente no material coloidal estudado, são favoráveis à origem de caulinite.

ALBAREDA (1934 e 1935) encontrou uma relação SiO_2/Al_2O_3 vizinha de 2, em solos de Malaca, dotados de poderes de expansão e de adsorção próprios de material caulínico.

* * *

Reconhecemos na argila explorada em Prado, além da caulinite, quartzo, ilite, rútilo, zircão e magnetite.

A rocha assim constituída emprega-se na preparação de louça.

V

ARGILA CAULÍNICA DE VILAR, MOIMENTA DA BEIRA (VISEU)

A fig. 2, Est. III, mostra um jazigo argiloso. Está situado numa região onde abundam granitos com biotite; manifestámos a opinião de que o ferro contido na mica tinha contribuído para a coloração apresentada pelo material sedimentar.

Macroscopia: Nas amostras provenientes dêste barreiro, nota-se à vista desarmada o predomínio sôbre a quartzo, de um componente colorido de tons intermédios entre o amarelo-avermelhado e o vermelho-escuro.

Na porção corada destacam-se pela ausência de côr e pelas dimensões, cristais de quartzo; os de maiores dimensões atingem 2 mm.

Analise mecânica: Como era de prever, em face da observação macroscópica, encontra-se sòmente quartzo na fracção **A**.

Fracção **a**	13,61 %
Fracção **b**	40,43 %
Fracção **c**	21,26 %
Fracção **d**	24,70 %

Cozedura: A argila colhida em Vilar, depois da cozedura, tem uma coloração vermelha intensa.

O aparecimento de tal colorido denota abundância de alumina na formação e que o ferro existe em proporção elevada, relativamente à do sesquióxido de alumínio.

Análise química: A existência de uma camada avermelhada que o microscópio nos permitiu distinguir sôbre os cristais da rocha acima mencionada, explica, pelo menos em parte, a proporção de Fe_2O_3 revelada pela análise, cujos resultados indicámos a seguir:

SiO_2	60,49
TiO_2	0,59
Al_2O_3	19,23
Fe_2O_3	4,50
FeO	0,51
CaO	0,18
MgO	0,46
MnO	vestígios
H_2O^+	6,10
H_2O^-	3,96
K_2O	3,82
Na_2O	0,72
P_2O_5	0,12
	100,68

A percentagem de Fe_2O_3 determinada em várias análises de caulinites não excedeu 2 %; não bastaria, pois, que tal mineral se encontrasse em grande quantidade na argila de coloração vermelha para ela fornecer a percentagem de sesquióxido de ferro, citada.

A observação da curva térmica diferencial, levou-nos a concluir, como adiante diremos, que na amostra submetida à análise existia alofana.

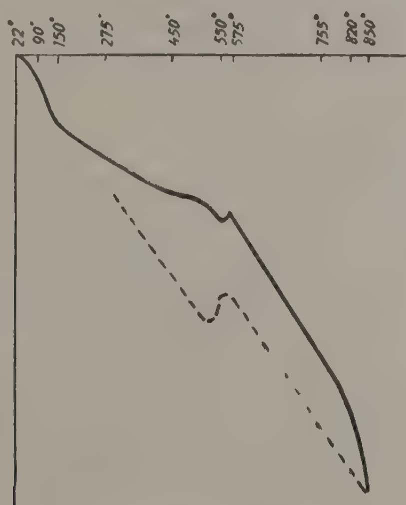


Fig. 7. — Curva térmica diferencial relativa à argila do jazigo situado em Vilar.

A maior quantidade de ferro deve provir do revestimento, cuja origem julgamos ser devida à presença de granitos nas vizinhanças do depósito argiloso. A biotite, expele o ferro nela contido, sob a forma de óxidos ou de hidróxidos.

Pensamos, pois, que a camada por nós mencionada, é composta de produtos de alteração dos feldspatos e das micas e colorida por ferro com a proveniência mencionada.

Análise térmica diferencial: O aspecto da curva representada na fig. 7, até 575°, pode atribuir-se à presença de alofana (URBAIN, 1937, GRIM e ROWLAND, 1942).

A reacção exotérmica é possível dar-se no decurso do aquecimento dêste mineral.

O facto da camada ferruginosa se apresentar bastante desenvolvida no maior número de cristais, justifica que não apareçam na curva as inflexões características da caulinite, mineral a cuja abundância na argila de Vilar nos referimos.

Considerámos a alofana o principal componente do revestimento.

São diferentes as acepções em que a palavra alofana foi aplicada (THUGUTT, 1911, STREMME, 1912, WASHINGTON, 1918, MC DOWELL, 1926 e ROSS e KERR, 1934).

Usámo-lo com o significado atribuído em 1934.

Análise microscópica: O predomínio de lamelas protegidas pela camada já mencionada, imprime à preparação uma tonalidade amarelo-avermelhada.

Em lamelas com a coloração reduzida a pequenas orlas, notámos a refringência e birrefringência fracas do mineral que as constituía. O sinal óptico era negativo; 2 V media 42°.

Denominámos caulinite o mineral cristalino predominante na argila explorada em Vilar, por nós estudada.

Na fig. 1 Est. VIII, nota-se a distribuïção heterogénea do quartzo na rocha. Alguns cristais incluíam agulhas de rútilo; distinguimo-las depois de os libertarmos do revestimento.

Argila-H

Determinação do valor do pH: É o número 4,95 o que corresponde àquêle valor.

Fracção A

Análise microscópica: O processo empregado para a dispersão das partículas que entram na composição da argila de Vilar, originou uma modificação do revestimento por elas apresentado.

Apesar disso, algumas partículas do mineral preponderante na fracção **A**, continuaram a manter-se totalmente coloridas.

O revestimento, quando pouco acentuado, não prejudicou a observação das figuras de interferência, em que há uma nitidez

invulgar das isogiras. Não se alterou o carácter óptico do silicato. Denominámo-lo caulinite.

Também nos cristais de quartzo se nota uma camada ferruginosa menos acentuada representada, em alguns casos, por manchas de tamanho reduzido. A diminuïção do invólucro facilita a observação do rútilo incluso, cujas formas, por vezes aciculares, se agregam em feixe.

Além das inclusões, o rútilo forma um pequeno número de cristais pleocróicos, os quais apresentam, por tal motivo, tonalidades claras, das côres azul e amarela.

Aparece um outro mineral igualmente raro, a pirite.

Fracção B

Análise microscópica: As particulas dominantes nesta porção de argila explorada em Vilar, mostram um aspecto idêntico ao da caulinite da fracção anteriormente estudada. O colorido estende-se a tôda a partícula, ou sòmente a uma parte.

Pela aplicação da análise cromática notámos que a caulinite é o mineral essencial da fracção **B**.

Verificámos a presença de outros minerais reconhecidos quando observámos as partículas de maiores dimensões: quartzo, rútilo e pirite.

Há mais outro silicato acessório, o zircão; aparece, em parte, alterado em malacon. Entre as porções transformadas, castanho-escuras, existem as que permanecem inalteradas; de côr verde sombria revelam o seu pleocroísmo colorindo-se, também, de um verde-amarelado.

O contraste entre as côres de polarização vivas do zircão e a isotropia do malacon, salienta a alteração do silicato.

Análise cromática: Usámos para a coloração das partículas de 10 μ, o violeta de genciana.

Os tons arroxeados e cinzento-escuros adquiridos pelas partículas, traduzem o pleocroísmo determinado pela adsorção do corante.

Fracções C, D e E

As partículas inferiores a 10 μ têm uma diminuta representação na argila de Vilar; tivemos de empregar para identificar o

mineral que constitui o maior número delas, processos exigindo uma pequena quantidade de material. Aplicámos no estudo das fracções **C**, **D** e **E**, a hidratação e a análise microscópica.

Hidratação: É um dos silicatos com reduzida capacidade de embebição de água, o que predomina na composição mineralógica do material extraído da argila de Vilar, a que aplicámos as designações acima indicadas.

Análise microscópica: O aspecto das partículas preponderantes nas fracções representadas por **C**, **D** e **E** semelha-se ao das outras de maior tamanho com o revestimento pouco acentuado.

Nos aglomerados verifica-se um sinal óptico negativo. Entram na sua constituïção além das componentes já citadas, umas incolores provàvelmente de quartzo e um mineral opaco, a pirite.

A analogia mencionada permite admitir que as partículas de 5, 2 e 1 μ, mais numerosas, são formadas pela caulinite.

Fracção F

A agitação da suspensão contendo as partículas englobadas nesta fracção determina o aparecimento de riscas claras e escuras.

Esta indicação de que as particulas são lamelares, foi confirmada pela observação ultra-microscópica.

Análise ultra-microscópica: Notámos a cintilação das partículas existentes na suspensão em que havia formação de riscas; por isso não afectam forma esférica.

Análise microscópica: O microscópio deixa reconhecer que os agregados reünindo as partículas inferiores a 1 μ são biaxiais negativos. A coloração dêstes arranjos, amarelo-alaranjada, idêntica à observada nos aglomerados compostos de partículas de 5, 2 e 1 μ, leva-nos a julgar a caulinite o mineral essencial da fracção **E**.

* * *

Das observações realizadas tira-se a conclusão de que a argila de Vilar é composta essencialmente de caulinite; associam-se-lhe, quartzo, rútilo, zircão e pirite.

Esta rocha utiliza-se no fabrico de telhas, na localidade onde existe o jazigo por ela formado.

VI

ARGILA CAULÍNICA DE MANHENTE, BARCELOS (BRAGA)

O jazigo de Manhente é constituído por uma argila, a que vamos aludir. Figura, como o de Prado, já mencionado, entre os depósitos atribuídos ao Pliocénico, situados na margem direita do Cávado.

Macroscopia: Argila de côr cinzento-escura na qual, à vista desarmada, é impossível distinguir qualquer outro constituinte, além daquele com a coloração mencionada.

Compõem essencialmente a rocha, partículas de reduzidas dimensões; assim indicam as percentagens determinadas pela análise mecânica.

Análise mecânica:

Fracção **a**	0,08 %
Fracção **b**	13,82 %
Fracção **c**	41,10 %
Fracção **d**	45,00 %

São partículas de 20μ as que dominam na fracção **c**.

Cozedura: Uma porção da rocha apresenta, quando aquecida a 400°, um tom cinzento-rosado. À medida que se eleva a temperatura a coloração modifica-se: passa a outra amarelada e depois a tonalidades de transição para uma côr amarelo-clara, notada a 800°.

Tal comportamento é próprio de uma argila com a proporção de ferro elevada, em relação à de alumína.

Análise química:

SiO_2	50,85
TiO_2	0,92
Al_2O_3	27,73
Fe_2O_3	2,30
FeO	0,47
CaO	0,15
MgO	0,18

MnO	vestígios
H_2O^+	9,59
H_2O^-	3,69
K_2O	3,69
Na_2O	0,92
P_2O_5	0,22
	100,71

Semelhantemente ao que notámos na argila de Vilar uma parte do ferro indicado pela análise existe no revestimento; dêle

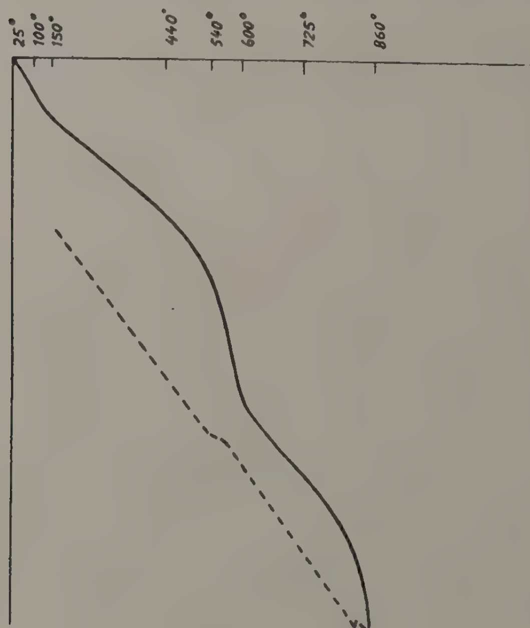


Fig. 8. — Curva térmica diferencial correspondente à argila de Manhente.

provém a côr amarelada, notada quando observámos microscòpicamente vários cristais de caulinite e de quartzo.

Julgamos admissível, para tal invólucro, uma proveniência análoga à que apontámos, para o produto envolvente de cristais englobados naquela formação avermelhada.

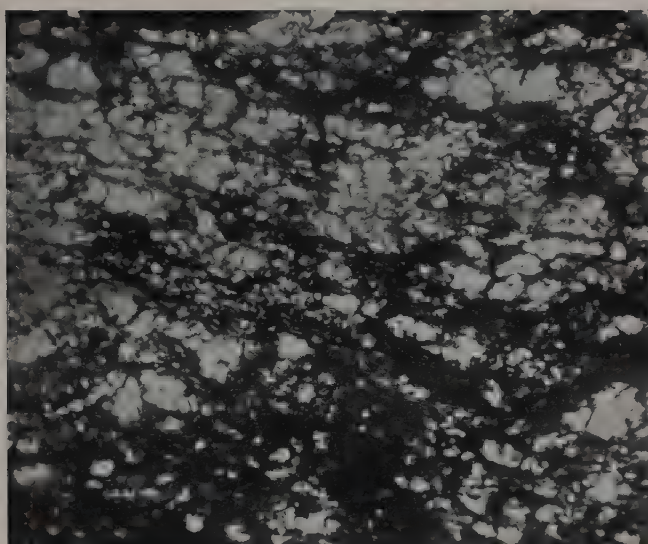


Fig. 1. — Argila explorada em Vilar.
Luz polarizada paralela.

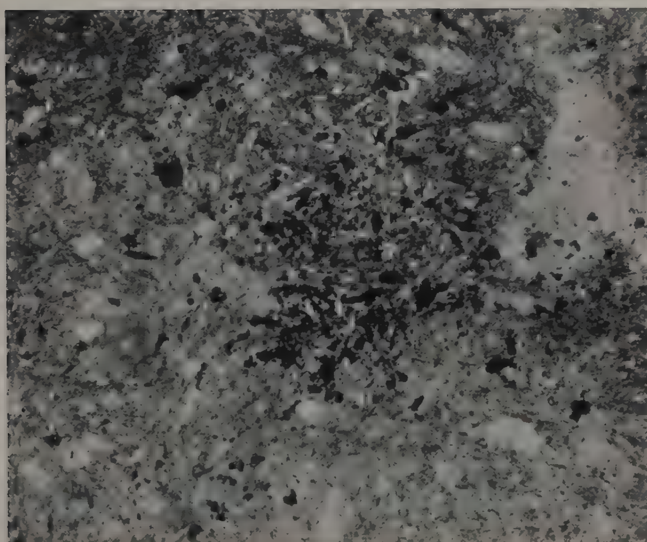


Fig. 2. — Argila de Manhente.
Luz polarizada paralela.

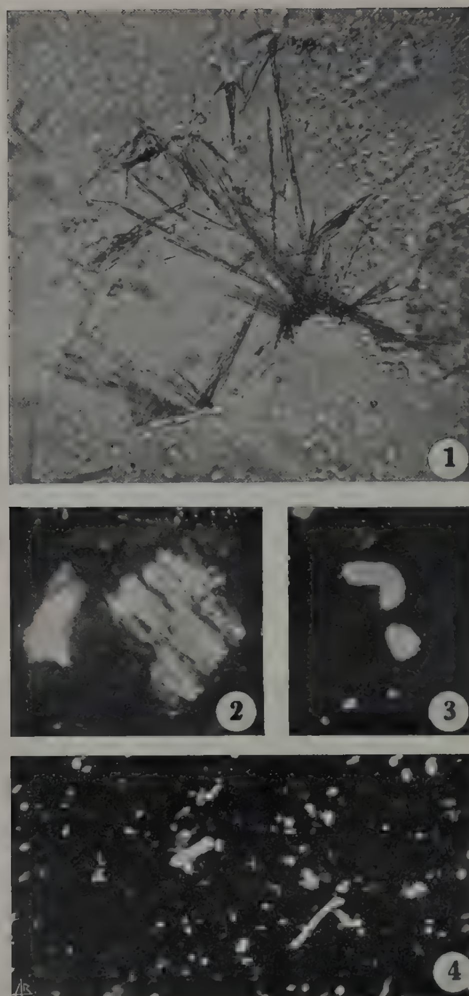


Fig. 1 — Inclusões de rútilo em caulinite (depósito de São-Vicente-de-Pereira).

Fig. 2 — Fragmento de um cristal de caulinite — hábito vermicular.

Fig. 3 — Cristal constituído por caulinite (barreiro de São-Gens).

Fig. 4 — Zircão (os dois cristais de maior tamanho).

Luz polarizada paralela.

Análise térmica diferencial: A argila de Manhente deve a côr cinzenta ao revestimento citado. Menos espêsso que o produto notado sôbre minerais da rocha de Vilar, permite o aparecimento na curva térmica diferencial, observada na Fig. 8, de uma inflexão correspondente ao mineral dominante na argila, a caulinite. É pois, com a alofana, mineral constituinte do revestimento que se relaciona a transformação endotérmica assinalada na porção inicial da curva, bem como o efeito exotérmico principiado a 725°.

A reacção endotérmica manifestada entre 500 e 600° está relacionada com a existência de caulinite, no bloco analisado.

Análise microscópica; O maior número de cristais de caulinite apresenta uma côr amarelada. Determina tal coloração um produto que a análise térmica diferencial indicou ser constituído pela alofana, o qual lhes diminui a transparência. A fig. 2, Est. VIII, mostra porções dos cristais assim modificados, deixando notar o seu predomínio.

Nas lamelas isentas de revestimento, incolores e transparentes, que polarizam em tons cinzentos, conseguimos figuras de interferência próprias de um mineral biaxial; o sinal óptico é negativo.

$$2\,V = 42°$$

O quartzo distribui-se heterogèneamente na preparação.

Como acontece vulgarmente, o rútilo ocorre em formas alongadas e estreitas; pleocróico, exibe as colorações azul-clara e amarelo-esbranquiçada.

Nota-se a tendência para a concentração da pirite em várias porções da preparação.

Argila-H

Capacidade de troca de bases: Caracteriza a argila em estudo, um valor pouco elevado da percentagem de catiões substituíveis, T = 9. Nêle deve ter influído a existência do revestimento.

Determinação do valor do pH: Êste valor expresso por 4,05 na argila de Manhente, é inferior a todos os que enumerámos, a propósito de rochas argilosas.

Fracção A

Análise microscópica: A dispersão praticada na argila a que acima nos referimos, determina a substituïção da côr amarelada do revestimento, por uma esverdeada, nas partículas essenciais da fracção **A**.

Como as outras propriedades ópticas observadas em luz polarizada paralela, mantém-se o sinal do silicato essencial, a caulinite.

Além dos minerais já reconhecidos na argila, quartzo, rútilo e pirite, classificámos o zircão. Muito pouco representado, é pleocróico; mostra as tonalidades verde-escura e verde-amarelada.

O rútilo apresenta o pleocroísmo já observado nos cristais maiores.

No quartzo e na pirite distinguem-se as características ópticas que lhes são inerentes.

Fracção B

Análise microscópica: Observando as partículas de 10 μ existentes na rocha proveniente de Manhente, verifica-se representarem quatro minerais.

As mais numerosas mostram em luz polarizada paralela, propriedades ópticas idênticas às das partículas essenciais de maiores dimensões.

O emprêgo da análise cromática permite confirmar que as partículas dominantes nas fracções **A** e **B** são constituídas por um só mineral.

Nos cristais de rútilo, todos de configuração irregular, notámos o pleocroísmo descrito àcêrca das formas mais desenvolvidas, reconhecidas na mesma argila.

O quartzo e a pirite têm as características ópticas próprias para a sua classificação.

Análise cromática: O pleocroísmo provocado pela adsorção do verde de Janus nas partículas essenciais da fracção **B**, determinou que elas mostrassem as tonalidades verde-azulada e cinzento-clara.

É pois a caulinite o mineral preponderante na composição mineralógica desta fracção.

Fracção C

Há na formação de Manhente, de que citámos algumas características, uma percentagem reduzida de partículas inferiores a 10 μ.

Como na argila de Vilar, empregámos para o estudo de tais componentes, a hidratação e a análise microscópica.

Hidratação: A hidratação ligeira observada com material englobado nesta fracção, indica que é um dos silicatos do «grupo minerais do caulino», a caulinite, que constitui o maior número de partículas de 5 μ.

Análise microscópica: Os agregados formados pelas partículas componentes da fracção **C**, têm coloração amarelada, devida ao predomínio nêles exercido pelas partículas coloridas de amarelo-claro.

Distinguem-se algumas de forma e tons variados, destacando-se os amarelos-escuros e os castanhos. Reconhecemos entre as componentes menos freqüentes nos aglomerados, as que mostram uma orla escura a rodear um núcleo amarelo-claro (rútilo).

O sinal óptico negativo dos aglomerados, concorda com a informação dada pela hidratação. O silicato está representado pelas partículas com a tonalidade amarelo-pálida.

Fracção D

Hidratação: Verificámos que a água é embebida em pequena quantidade por uma porção de material composto de partículas de 2 μ. O modo de hidratação, revela o predomínio de um silicato do grupo de caulinite, na sua composição mineralógica.

Análise microscópica: A analogia, quanto à hidratação, de material formado por partículas de 5 ou de 2 μ, explica-se pelo facto das componentes dominantes mais reduzidas apresentarem, òpticamente, aspecto idêntico ao daquelas existentes na fracção **C**. Formam também agregados de côr amarelada com carácter óptico negativo, nos quais falta o rútilo.

Fracção E

Hidratação: Efectua-se da maneira verificada com material em que entram partículas de maior tamanho.

Análise microscópica: Semelhantemente ao que acontecia com as partículas componentes das fracções **C** e **D**, as de 1 μ, reünem-se em aglomerados de côr amarelada nos quais aparecem misturadas com as partículas de tom amarelo-claro, umas negras e outras de coloração castanho-escura; continua a reconhecer-se nêles o sinal óptico negativo.

É a caulinite o mineral que forma essencialmente as partículas de 2 e de 1 μ.

Fracção F

A forma lamelar das partículas coloidais englobadas na argila de Manhente tornou-se evidente, pela sua distribuïção em riscas quando agitámos a solução em que estavam dispersas.

Análise ultra-microscópica: Há uma cintilação das partículas contidas na solução acima mencionada. Tal observação concorda com a indicação fornecida pelo aparecimento das riscas coloridas, provocado pela agitação.

Análise microscópica: O silicato preponderante no material formado pelas partículas inferiores a 1 μ, mantém o aspecto e o sinal óptico já observados para o que constitui as partículas de 5, 2 ou 1 μ. Reconhece-se assim uma identidade de composição mineralógica; com o mineral essencial dos agregados em que entram êstes diferentes tipos de partículas.

* * *

Verificámos, que em tôdas as fracções por nós separadas na argila de Manhente, domina a caulinite. Associam-se-lhe outros minerais dos quais classificámos alguns, como quartzo, rútilo e pirite.

A formação em cuja composição mineralógica estão representados os compostos que enumerámos, utiliza-se para fabricar louça.

Caulino de Alvarães, Viana-do-Castelo

Há jazigos situados em Alvarães, constituídos por caulino sedimentar; as figs.1 e 2, Est. IV, mostram o aspecto de dois barreiros.

Da aplicação desta rocha na indústria, resulta terem sido feitas referências a material extraído na região mencionada. Uma delas encontra-se na publicação de ROCHA PEIXOTO, datada de 1899, segundo a qual se usava barro ali colhido, para fabricar louça de faiança, na fábrica de Darque instalada em 1774.

O Prof. CHARLES LEPIERRE forneceu em 1899 os resultados da análise de uma rocha proveniente daquela localidade, por êle denominada argila branca; encontram-se indicados na coluna I do quadro n.º 3, pág. 58.

Designando-o também por barro, JOSÉ QUEIROZ (1907) alude, como ROCHA PEIXOTO, ao emprêgo do caulino mencionado, na fábrica de Darque.

A exploração no jazigo de Alvarães continua a fazer-se actualmente, explorando-se um material com abundância de caulinite. Assim verificámos nos ensaios a que procedemos.

Macroscopia: Forma essencialmente os blocos de caulino colhidos no depósito a que se refere a fig. 1, um silicato de côr branca; associam-se-lhe grãos de quartzo e lamelas de moscovite.

Análise mecânica:

Fracção **a**	—
Fracção **b**	7,40 %
Fracção **c**	68,50 %
Fracção **d**	24,10 %

As partículas inferiores a 20 μ estão representadas por uma reduzida percentagem na fracção **c**.

Cozedura: A coloração branca do caulino proveniente de Alvarães, depois de cozido, indica que é rico em alumina e pobre em ferro.

Utilizando a análise química obtém-se uma informação análoga.

Análise química: Reünimos no quadro n.º 3 as percentagens obtidas em duas análises de material explorado em Alvarães.

QUADRO N.º 3

	I	II
SiO_2	54,52	47,51
TiO_2		0,31
AlO_3	31,57	33,08
FeO_3	1,47	0,86
FeO		0,26
CaO	1,27	0,11
MgO	0,70	0,13
MnO	—	—
H_2O+	9,55	12,10
H_2O-		4,30
K_2O	0,82	1,06
Na_2O		0,48
P_2O_5		0,25
		100,45

I — Anal. Prof. CHARLES LEPIERRE
II — Anal. M. MATOS

Desidratação: Pela observação da curva representada na fig. 9, verifica-se que a caulinite prepondera no material, cuja composição química acabámos de citar.

A desidratação pouco acentuada no início do aquecimento ocasiona uma perda de pêso de 3 % até 450°; há então uma expulsão de água muito rápida, terminando a 500°.

O modo como se dá a libertação da água entre 400 e 500° é significativo. Semelha-se ao que traduzem curvas de desidratação de caulinites apresentadas nos trabalhos de ROSS e KERR (1930), GRIM (1934), BALL (1934) e HARDY e RODRIGUES (1939). Há também analogia quanto às temperaturas limites da perda de água mais acentuada, com aquelas verificadas nas desidratações de rochas caulínicas a que procedeu BOEGE (1927) e na do caulino estudado por PIERSOL, LAMAR e VOSKUIL (1933).

A mesma curva mostra uma elevação lenta de 500 a 1000°, correspondente a uma diminuïção de pêso da amostra de 1 %.

Análise microscópica: Reconhecemos zircão, rútilo e magnetite, além do quartzo e da moscovite observadas macroscòpicamente em distribuïção heterogénea, no silicato essencial — a caulinite.

Como notámos em várias rochas argilosas, o aspecto do mineral de alumínio modifica-se, devido á existência de um revestimento. Por vezes num só cristal, porções incolores, que polarizam

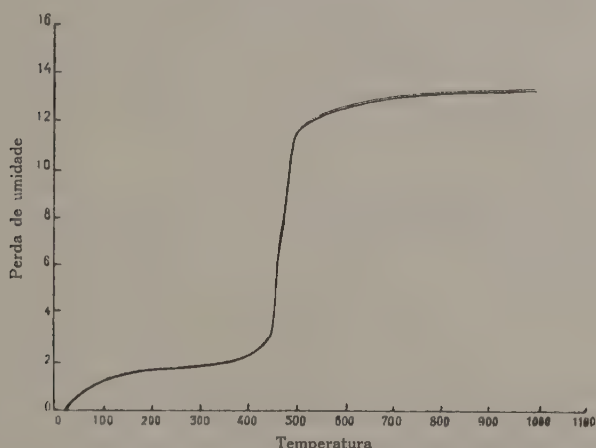


Fig. 9. — Curva de desidratação do caulino explorado no barreiro de Alvarães.

em tons cinzentos, subsistem junto de outras acastanhadas e de birrefringência mais forte. As figuras de interferência mantêm-se nítidas no mineral com uma camada reduzida. Determinámos um carácter óptico negativo.

$$2\,V = 44^{\circ}$$

O quartzo apresenta em alguns grãos um ligeiro revestimento.

A moscovite conserva as propriedades ópticas observadas nas rochas em que se associa a feldspatos inalterados; apresenta-se incolor e com a característica irisação das côres de polarização.

No rútilo aparecem as tonalidades azul e amarelo-esbranquiçada a que temos aludido, quando descrevemos cristais dêste óxido.

O zircão, em formas alotriomórficas, é pleocróico (tons verde-escuro e verde-amarelado).

A magnetite originou um pequeno número de cristais, que têm sempre contornos irregulares.

Caulino - H

Capacidade de troca de bases: Verificámos ser igual a 9 o valor de T correspondente ao caulino de Alvarães; representa-o portanto, um dos números citados para a caulinite.

Julgamos que, para o decrescimento do poder de fixação de catiões, mais vulgar, tenha concorrido o revestimento que protege de preferência a caulinite.

Determinação do valor do pH: O número 4,65 relativo ao pH da rocha acima mencionada, é inferior àquêle obtido com os caulinos residuais.

Fracção A

Análise microscópica: A dispersão permitiu que as partículas de caulinite mostrassem mais nitidamente a refringência, birrefringência e sinal óptico.

Na fig. 2, Est. IX, observa-se um cristal constituído de maneira idêntica à que se nota em formas de caulinite interpretadas por vários autores, como um empilhamento de lamelas, segundo o eixo c. VENTWORTH, WELLS e ALLEN (1940) informaram que tais cristais são freqüentes. A fragilidade dêste fragmento de um cristal de hábito vermicular leva-nos a supor que foi originado no local por um dos processos: cristalização de material amorfo, ou recristalização de material caulínico. O desenvolvimento do cristal teria ocorrido após a sedimentação do material transportado.

Os restantes minerais que acompanham o silicato dominante são: quartzo, moscovite, zircão, rútilo e magnetite.

Continuam a mostrar as propriedades ópticas que apresentavam antes do caulino ser submetido à dispersão.

Fracção B

Análise microscópica: Notámos em algumas partículas de 10 μ, mais abundantes no caulino sedimentar em estudo, um revesti-

mento idêntico ao que tínhamos observado nas partículas dominantes na fracção **A**, da mesma rocha.

Quando os componentes preponderantes na fracção **B** são desprovidas desta camada, têm as características ópticas da caulinite. Aplicámos a análise cromática para auxiliar a classificação do mineral que as constitui.

As formas de rútilo, aciculares ou arredondadas, são dotadas de pleocroísmo o qual se manifesta como os dos outros cristais do mesmo mineral existentes na rocha, já descritos.

Classificámos como quartzo e magnetite os outros dois minerais associados à caulinite.

Análise cromática: Usámos para identificar o mineral preponderante na fracção **B** do caulino de Alvarães, o azul de metileno.

A adsorção dêste corante por argila tinha sido notada por GRANDJEAN em 1909. GUTIERREZ RIOS (1943), concluíu que a adsorção do mesmo reagente pelas argilas é função do valor da razão $Si\,O_2/R_2\,O_3$ e da proporção dos catiões de troca.

O azul de metileno comunica às particulas de 10 μ mais freqüentes na rocha portuguesa acima mencionada, um pleocroísmo traduzido pela observação das tonalidades azul-intenso e azul-acizentado.

Verifica-se assim que as partículas de 20 e de 10 μ preponderantes no caulino acima mencionado, são originadas pelo mesmo mineral essencial das fracções **C**, **D** e **E**.

Para tal fim aplicámos a hidratação e a análise microscópica dos agregados.

Fracção C

Hidratação: O material que compõe a fracção embebe uma reduzida percentagem de água, indicando assim existir nêle uma representação dos silicatos denominados «minerais do caulino».

Análise microscópica: Os agregados, para cuja formação concorrem as partículas de 5 μ, são isótropos. Têm coloração acastanhada, provàvelmente devida à presença na fracção **C** de componentes coloridas de tons compreendidos entre o amarelo e o castanho.

Reconheceu-se que a haloïsite era o único mineral das rochas argilosas que originava algumas vezes aglomerados isótropos.

O seu modo de formação era idêntico àquêle seguido por GRIM (1934 *b*) e por nós utilizado na preparação dos agregados mencionados neste trabalho; fizemos-lhe alusão na pg. 26.
Em face da observação citada julgamos ser possível afirmar que existe haloïsite na fracção **C** do caulino de Alvarães.

Completam a composição mineralógica da fracção **C**, partículas incolores (quartzo) e magnetite.

Fracção D

Hidratação: Decorre de maneira semelhante à que observámos no material formado pelas partículas de 5 μ; tirámos da sua observação uma conclusão idêntica.

Análise microscópica: O predomínio entre as partículas de 2 μ das que são coloridas dum tom amarelado, concorre para a coloração idêntica dos aglomerados.

Há também representados nos agregados isótropos, um mineral opaco e dois transparentes (um incolor e outro de coloração castanha).

Fundámos, na percentagem de partículas amareladas e na isotropia dos agregados que as englobam, a opinião de as considerarmos formadas por haloïsite e portanto aptas a embeberem uma reduzida quantidade de água.

Fracção E

Hidratação: A maneira como se efectua, conduz à conclusão apresentada sôbre a composição mineralógica dos aglomerados, contendo partículas de 5 e de 2 μ.

Análise microscópica: Nos agregados constituídos pelas partículas de 1 μ, dominam também as de côr amarelada; tais arranjos são biaxiais e negativos.

As outras componentes providas de uma porção central, clara, rodeada por uma orla escura, as quais atribuímos ao rútilo, não intervêm na hidratação.

Julgamos, pois, que é a caulinite, revestida por uma camada de coloração mais ou menos intensa, que domina na constituïção de tôdas as fracções separadas do caulino proveniente de Alvarães.

* * *

O caulino dc Alvarães formado por caulinite, quartzo, haloïsite, moscovite, zircão, rútilo e magnetite, é explorado com o fim de o aplicarem na cerâmica.

Caulino de São-Vicente-de-Pereira, Ovar, (Aveiro)

Num trabalho publicado em 1914, Sousa Brandão referiu-se à génese desta formação; proveio de intrusões eruptivas, entre as quais avultavam os pegmatitos. Considerou agentes de caulinização, águas de infiltração carregadas de anídrido carbónico e de oxigénio.

A rocha proveniente de São-Vicente analisada pelo Prof. LEPIERRE (1899), era provàvelmente caulino. Tratava-se de uma formação essencialmente constituída por sílica e alumina, associadas a outros compostos nas percentagens indicadas nas colunas I e II do quadro n.º 4. Tinha côr pardacento-clara; ficava branca depois de calcinada.

O jazigo de São-Vicente-de-Pereira continua a ser explorado; é ali extraído caulino que foi estudado pelos processos a que aludimos.

Macroscopia: Neste caulino aparecem gãos de quartzo e lamelas de moscovite disseminados num silicato de côr branca.

O quartzo constitui as maiores partículas separadas pela análise mecânica.

Análise mecânica:

Fracção **a**	33,07 %
Fracção **b**	24,40 %
Fracção **c**	32,50 %
Fracção **d**	10,04 %

Na fracção **c** predominam as partículas de 20 μ.

Cozedura: Anàlogamente ao que observámos no caulino de Alvarães, o de São-Vicente-de-Pereira, submetido ao aquecimento, apresenta uma coloração branca. Na sua composição química abunda a alumina e há uma reduzida quantidade de ferro. As percentagens determinadas pela análise quantitativa concordam com a indicação dada pela cozedura.

Análise química: O quadro n.º 4 compreende os resultados da análise do caulino em estudo e outros, relativos a uma rocha a que fizemos alusão na pág. 63. Indicados nas colunas I e II, mostram tratar-se de uma formação mais siliciosa e menos aluminosa do que o caulino por nós analisado; no entanto, a composição mineralógica deve ser idêntica.

QUADRO N.º 4

	I	II	III
SiO_2	76,5	80,8	66,49
TiO_2			0,06
Al_2O_3	15,9	16,8	21,31
Fe_2O_3	0,5	0,5	0,45
FeO			0,15
CaO	vestígios	vestígios	—
MgO	vestígios	vestígios	0,23
MnO			—
H_2O+			7,24
H_2O-			2,50
K_2O	1,7 (K₂O + Na₂O)	1,8 (K₂O + Na₂O)	1,88
Na_2O			0,28
P_2O_5			0,12
Água e matérias voláteis	5,4		
	100,0	99,9	100,71

I — Anal. Prof. CHARLES LEPIERRE
II — Anal. Prof. CHARLES LEPIERRE
III — Anal. M. MATOS

Hidratação: Comparável à das rochas atrás descritas, denota que na composição mineralógica da formação hidratada existe, como na daquelas, uma representação do grupo de silicatos caracterizados pela faculdade de embeberem pouca H_2O.

Análise microscópica: O mineral essencial na formação de que mencionámos algumas características, apresenta um revestimento ligeiro; por vezes estende-se a reduzidas porções. As lamelas originadas pela clivagem basal, muito distinta neste silicato, mostram-se total ou parcialmente coloridas de um tom cinzento-claro, devido à presença da camada citada. O rútilo incluso constitui agregados de formas aciculares; um dêles observa-se na Fig. 1, Est. IX. Determinámos um carácter óptico negativo; 2 V é igual a 42.°. Reconhecemos, além do material preponderante, a caulinite, quartzo, moscovite, rútilo e magnetite.

No quartzo notam-se as características inclusões pequenas e alinhadas.

As lamelas de moscovite de um tom verde-claro, apresentam os traços de clivagem basal e a irisação das côres de polarização, vulgar em tal mica.

Os cristais de rútilo manifestam o pleocroísmo colorindo-se em tons azul e amarelo pálidos, observados nas formas do mesmo óxido, existentes em várias rochas argilosas.

Mais rara de que os minerais transparentes, a magnetite, aparece em cristais inalterados.

Caulino-H

Capacidade de troca de bases: O poder total de adsorção do caulino proveniente de São-Vicente é expresso pelo número 10. Confirma, que na sua composição mineralógica há representação do «grupo da caulinite» (HOYOS DE CASTRO, 1942).

Determinação do valor do pH: O número, 5,85 corresponde ao resultado do ensaio feito com a rocha em estudo.

Fracção A

Análise microscópica: A dispersão dêste caulino não deu lugar a mais nenhuma indicação sôbre a sua composição minera-

lógica; depois de a realizarmos notámos a presença dos minerais descritos.

Verifica-se, no entanto, que a transparência, birrefringência e figuras de interferência são favorecidas pelo tratamento; há uma diminüição do revestimento notada principalmente nos cristais de caulinite onde estava mais representado.

Na moscovite também se mostra com nítidez o comêço de cloritização.

Fracção B

Análise microscópica: Apesar das partículas essenciais da fracção **A** mostrarem algumas propriedades ópticas análogas às das componentes mais numerosas da fracção **B** recorremos à sua propriedade adsorvente para classificarmos o mineral que as compõe.

Assinalámos a presença de quartzo e de magnetite.

Análise cromática: A fuscina, corante àcêrca do qual encontrámos apenas uma referência feita por GAUBERT (1907), à sua propriedade de colorir alguns silicatos, é aproveitável na identificação de minerais das argilas.

Pela adsorção da fucsina B, as partículas de 10 μ existentes no caulino de São-Vicente-de-Pereira, tornaram-se pleocróicas; o pleocroísmo adquirido manifesta-se pelas colorações vermelho-rubi e alaranjada. Verifica-se que a caulinite continua a preponderar numa outra porção de rocha, a fracção **B**.

Fracção C

Pelo facto do referido caulino conter poucas partículas de 5 μ, não foi possível empregarmos para a classificação do mineral que forma o maior número delas, a análise térmica diferencial.

Utilizámos para tal fim a capacidade de troca de bases e a análise microscópica; aplicámos os mesmos ensaios para a diagnose do silicato essencial das fracções **D** e **E**.

Capacidade de troca de bases: O valor de Hissink para o material representado por **C**, aproxima-se de 10; temos assim a

indicação de que o mineral nêle dominante pertence ao «grupo da caulinite».

Análise microscópica: As partículas de 5 μ, mais abundantes no caulino proveniente de São-Vicente-de-Pereira, têm uma côr acinzentada. Os agregados por elas compostos, biaxiais e negativos, incluem mais dois tipos de componentes: uma transparentes e inclores (quartzo) e outras opacas (magnetite).

Fracções D e E

Capacidade de troca de bases: T atingiu no material formado pelas partículas de 2 e de 1 μ o valor 11. De modo idêntico ao que verificámos noutras fracções, está representado o grupo de silicatos acima citado.

Análise microscópica: Porções de material emglobado nas fracções **D** e **E** apresentam coloração acinzentada. Contêm partículas transparentes, incolores e outras coloridas de cinzento, amarelo ou castanho; destacam-se as de tonalidade semelhante à dos agregados. Figuram também raras partículas opacas.

Os aglomerados mostram carácter óptico negativo; são constituídos, fundamentalmente, pela caulinite.

Fracção F

Com a aplicação de processos idênticos aos que usámos para reconhecer a forma de outras partículas coloidais, agitação e análise ultramicroscópica da suspensão com elas preparada, notámos a forma lamelar das componentes da fracção **F**. A análise microscópica dos aglomerados os quais têm aspecto semelhante ao daqueles compostos pelas partículas de 2 e de 1 μ, leva-nos a assinalar o predomínio de caulinite nesta fracção.

* * *

O barreiro situado em São-Vicente-de-Pereira, é propriedade da Fábrica da Vista-Alegre. O material dêle extraído, formado por caulinite, quartzo, moscovite, magnetite e rútilo, aplicam-no para o fabrico de louça.

IX

CAULINO DE SÃO-GENS, MATOZINHOS (PÔRTO)

O jazigo de São-Gens, é constituído por um caulino residual. Há porções do barreiro ainda revestidas por uma cobertura avermelhada; formam-na areias ligadas por um cimento ferruginoso.

Fizeram referência à presença de areias neste depósito de caulino, os geólogos Prof. ORLANDO RIBEIRO e Drs. COTELO NEIVA e CARLOS TEIXEIRA (1943 *a*).

A caulinização diminui em profundidade; julgamos ter sido a alteração superficial o factor originário. O modo como o quartzo aparece disseminado indica, que para o aparecimento da formação sedimentar concorreram, pelo menos, dois tipos de rochas: granito e pegmatito.

Há regiões do jazigo onde se colhem exemplares nos quais o modo de ocorrência dos minerais componentes, silicato, quartzo e moscovite, mostra a sua proveniência de um granito de grão fino. A côr branca apresentada pelos blocos, denota a falta, ou a existência de pequena quantidade de minerais ferromagnesianos, na rocha eruptiva.

Porém, noutras partes do barreiro vêem-se alinhados cristais de quartzo, em geral hialinos, cujas dimensões são variáveis.

A fig. 1, Est. X, mostra êste mineral sob a forma de veio, no silicato.

O quartzo aparece com um outro aspecto; os seus cristais, hialinos, leitosos ou defumados, dispõem-se em aglomerados. Naqueles representados na fig. 2, Est. X, há uma curiosa acentuação do colorido nas arestas, as quais se destacam da porção restante ligeiramente defumada. Existem também agregados com elementos em disposição radiada; noutros alternam os cristais das duas porções do aglomerado.

O silicato, geralmente branco, apresenta-se por vezes amarelo devido a ser impregnado por soluções ferruginosas. A ferruginização dá-se nas porções do barreiro a que se sobrepõe a cobertura citada ou nas suas proximidades; dela provêm as soluções.

A análise mecânica indica que dominam na constituïção da rocha proveniente de São-Gens, partículas de 20 a 2 μ.

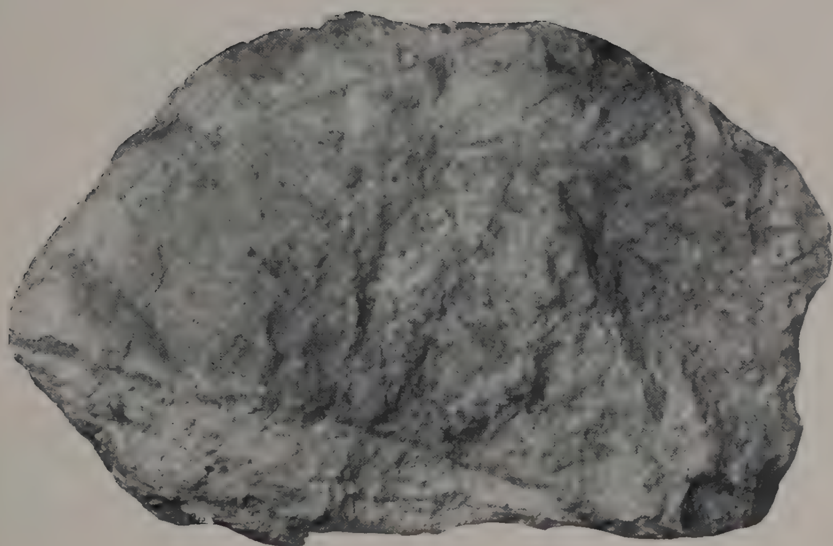


Fig. 1. — Exemplar colhido em São-Gens.

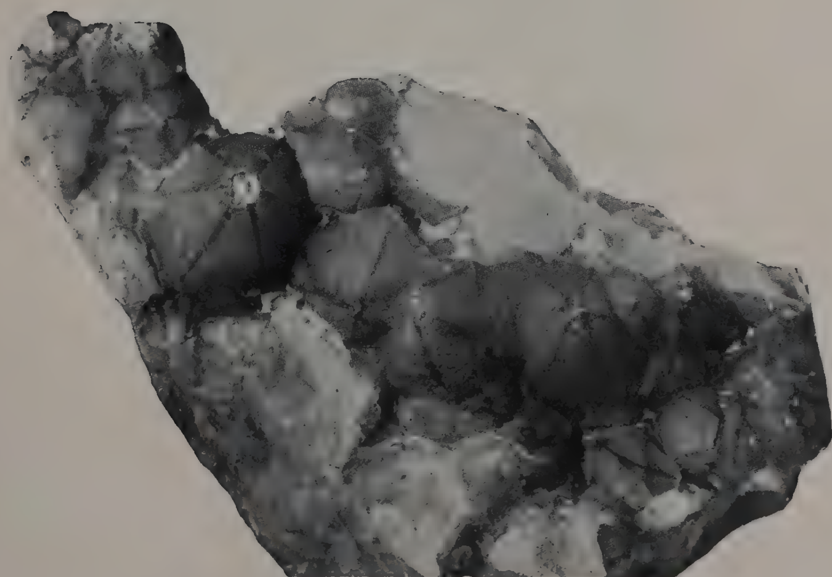


Fig. 2. — Quartzo proveniente do jazigo de São-Gens.

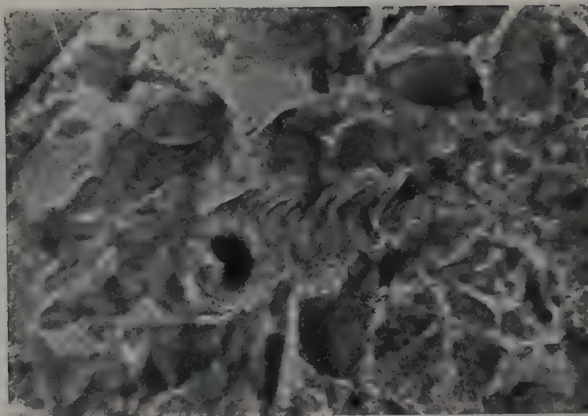


Fig. 1 — Formação montmorilonítica de Freitas.
Luz polarizada convergente.

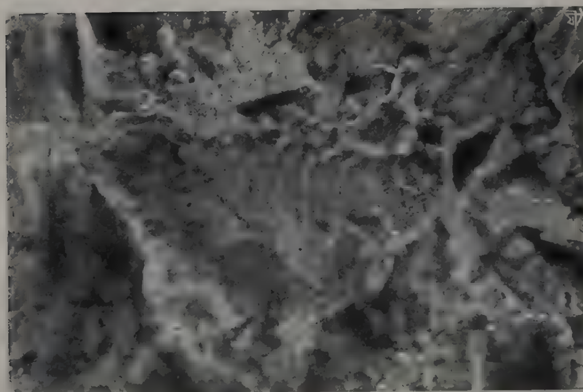


Fig. 2 — Montmorilonite existente na formação de Freitas.
Luz polarizada convergente.

Análise mecânica:

Fracção **a**	31,15 %
Fracção **b**	25,88 %
Fracção **c**	35,98 %
Fracção **d**	6,99 %

O componente branco falta nas fracções **a** e **b**; domina naquelas designadas por **c** e **d**.

A maior parte do quartzo e da mica desaparece pela aplicação da lavagem, ao caulino extraído do barreiro. É ao caulino lavado que se referem as observações indicadas.

Cozedura: A côr ligeiramente amarelada exibida pelos exemplares depois de submetidos à cozedura, revela haver na sua composição química uma proporção elevada de alumina e diminuta representação de ferro.

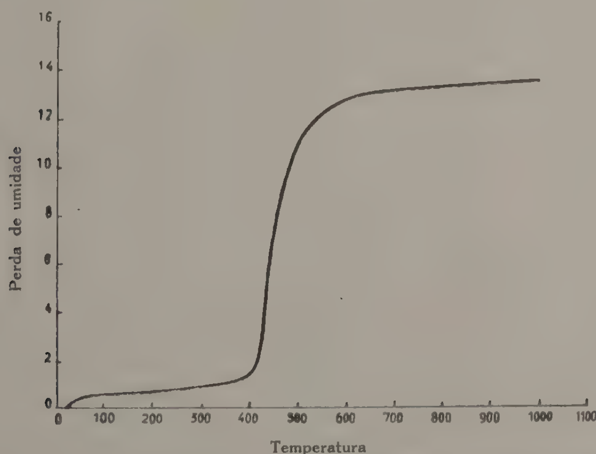


Fig. 10.— Curva de desidratação do caulino colhido no depósito de São-Gens

Análise química: As percentagens de alumina e de ferro obtidas pela análise do caulino de São-Gens, as quais estão indicadas na coluna IV do quadro n.º 5, concordam com a indicação dada pela coloração adquirida pelas amostras, na cozedura.

Nas análises mandadas fazer pela Companhia que explora o jazigo, foram também determinadas reduzidas quantidades de ferro; os resultados estão indicados nas colunas I, II e IV do quadro n.º 5.

Desidratação: Pela observação da curva representada na fig. 10, relativa à desidratação do caulino de que indicámos a composição química, conclui-se ser fundamentalmente composto por caulinite. Há perda de água em pequena quantidade até 400°, onde ocorre uma modificação brusca, correspondente a uma desidratação rápida a qual termina a 500°. Segue-se uma ligeira diminuïção de pêso, inferior a 2 %, manifestada entre 500 e 1000°.

QUADRO N.º 5

	I	II	III	IV
SiO_2	46,22	46,00	46,71	47,32
TiO_2			0,14	
Al_2O_3	39,40	40,75	36,66	39,11
Fe_2O_3	0,90	0,35	0,76	0,14
FeO			0,21	
CaO	0,16		0,17	
MgO			0,25	0,03
MnO	0,12		0,11	vestígios
H_2O+	12,90		12,08	
H_2O-			1,72	
K_2O	0,19		0,83	
Na_2O	0,07		0,94	
P_2O_5			0,32	
Perda ao rubro		12,80		13,33
Mg_2O_3		0,00069		
	99,96	99,90	100,80	99,93

I — Anal. Laboratório Prof. CHARLES LEPIERRE
II — Anal. Institut MEURICE CHEMIE
III — Anal. J. DOS SANTOS PEREIRA
IV — Anal. M. TRABUCHO

Anàlogamente ao que fizemos a propósito do caulino de ALVARÃES, fundámos a conclusão apresentada em indicações dadas pelos trabalhos de BOEGE (1927), PIETERS (1928), ROSS e KERR (1930), GRIM (1934) e HARDY e RODRIGUES (1939).

Análise térmica diferencial: Na fig. 11, observa-se uma curva térmica diferencial proveniente de material de São-Gens; as inflexões denotam a presença de caulinite no bloco, a cujo aquecimento procedemos, confirmando assim a classificação fundada na maneira como o mineral se desidrata. Já aludimos ao desconhecimento do significado atribuível ao efeito endotérmico inicial; entre 500 e 600° ocorreu uma reacção própria da caulinite.



Fig. 11. — Curva térmica diferencial do caulino proveniente de São-Gens

Análise microscópica: O caulino explorado em São-Gens é formado essencialmente por lamelas transparentes e incolores, de refringência fraca; polarizam em tons cinzentos e são òpticamente positivas.

O carácter óptico verificado nestas lamelas, foi também determinado por ROSS e KERR (1930), GRUNER (1932 *b*), HONESS e WILLIANS (1935) e por TARR e KELLER (1936), no silicato por êles classificado como dickite.

Apesar da identidade de sinal óptico, com o do mineral observado pelos autores enumerados, não apareceu em várias preparações que estudámos, qualquer cristal com os hábitos próprios da dickite. Pelo contrário encontrámos um cristal com o aspecto inerente a cristais de caulinite, fig. 3, Est. IX.

O sinal óptico positivo nota-se apenas nas lamelas do silicato antes de se fazer a dispersão da rocha; a mudança de sinal, confirma a opinião de MARSHALL (1935 *a*), sôbre a variabilidade de carácter óptico provocada por diferentes modos de saturação.

Referindo-se ao facto de Buzágh notar que o sinal óptico de um componente de bentonite passava de positivo a negativo, quando a bentonite-H era saturada pelo sódio, MARSHALL admitiu a probabilidade do elipsóide óptico alterar o seu carácter, conforme o catião adsorvido pelo mineral.

No entanto, há casos, em que o sinal óptico do mineral é independente da maneira como se deu a saturação. Em todos os silicatos que observámos, dotados de adsorção, apenas naquele existia uma diferença de carácter óptico, após a dispersão da rocha. Além disso, não encontrámos qualquer outra alusão ao facto mencionado por Buzágh.

A curva de desidratação indica como mineralessencial do caulino acima referido, a caulinite. A verificação da perda de água se tornar mais evidente a 400°, exclui a possibilidade do silicato mencionado ser uma dickite. Neste mineral a desidratação mais intensa começaria a uma temperatura mais elevada 100° (ROSS e KERR, 1930 e GRUNER, 1932 *b*).

Associam-se à caulinite na composição mineralógica da rocha acima indicada, moscovite e quartzo.

Nas lamelas de mica destacadas de cristais mais resistentes à alteração superficial do que o feldspato (GOLDICH, 1938), reconhece-se o aspecto habitual. Incolores, clivam segundo o basipinacóide; observadas com analisador mostram tons vermelhos, verdes e amarelos.

Como a moscovite, o quartzo mostra as características ópticas notadas vulgarmente.

Caulino-H

Capacidade de troca de bases: O facto de T ser próximo de 10 indica que na constituïção do caulino de São-Gens, domina um dos silicatos do «grupo da caulinite».

Determinação do valor do pH: Obtivemos na rocha acima citada o valor máximo determinado nas formações caulínicas a que aludimos, pH = 6,15.

Fracção A

Análise microscópica: O estudo óptico realizado neste caulino, não bastou para nos revelar quais são os minerais componentes.

Apenas conseguimos reconhecer nêle caulinite, quartzo e moscovite; tem no entanto uma composição mineralógica mais complexa, posta em evidência pela análise microscópica depois de o submetermos à dispersão.

Reconhecemos aliados aos três minerais enumerados, rútilo, zircão e pirite. O silicato essencial é negativo.

$$2V = 48^\circ$$

No zircão verificámos as características ópticas mencionadas em cristais do mesmo mineral encontrados noutras rochas. Os fragmentos provenientes da zona que inclui as faces primáticas, mostram a coloração verde-escura segundo n_g e verde-amarelada na direcção de n_p.

O rútilo mostra o pleocroísmo observado em cristais de formações argilosas descritas neste trabalho; apresenta as colorações azul-pálida e amarelada.

A pirite, mineral pouco freqüente, aparece, por vezes, alterada; a transformação origina a perda do brilho.

Fracção B

Análise óptica: O mineral essencial da fracção **B** constitui partículas incolores de relêvo fraco. Tem birrefringência fraca; polariza em tons cinzentos.

Para o identificar empregámos a análise cromática pela impos-

sibilidade de adoptarmos sòmente as características ópticas mencionadas.

As restantes partículas são de rútilo, zircão e de pirite.

O rútilo aparece com as propriedades reconhecidas nos cristais formados pelo mesmo óxido, anteriormente estudadas.

Na fig. 4, Est. IX, observam-se dois cristais de zircão. Num deles associam-se o deuteroprisma e a protopirâmide; o outro mostra um desenvolvimento acentuado das faces incluídas na zona [001]. As formas com o eixo quaternário mais reduzido são dotadas de pleocroísmo menos intenso; no entanto são bem nítidas duas tonalidades da côr verde.

A pirite origina partículas xenomórficas com o brilho próprio de tal sulfureto.

Análise cromática: O silicato dominante na fracção **B**, separada do caulino explorado em São-Gens, adsorveu fortemente o verde malaquite; adquiriu pleocroísmo denotado pelos tons verde-azulado e verde-amarelado.

Conseguimos assim um resultado idêntico àquêle obtido por ROSS e KERR (1930) e ulteriormente por BOSAZZA (1940), tratando caulinite pelo mesmo reagente.

Denominámos caulinite o mineral tratado pelo corante.

Fracção C

Capacidade de troca de bases: No material composto pelas partículas de 5 μ está representado o «grupo minerais de caulino». O valor de Hissink, aproxima-se de 10.

Análise microscópica: A analogia entre as partículas mais abundantes nas fracções **B** e **C** da rocha proveniente de São-Gens, estende-se a tôdas as características ópticas susceptíveis de observação em partículas de 10 e de 5 μ. Verifica-se semelhança na transparência, ausência de coloração, refringência e côr de polarização.

Na composição mineralógica desta porção de caulino entram também quartzo, moscovite, rútilo e pirite.

Os aglomerados originados pela sedimentação das partículas são providos de revestimento. Têm um aspecto dependente da

proporção de rútilo e de pirite; uma tonalidade acastanhada corresponde à maior quantidade dos minerais acessórios. Mostram carácter óptico negativo.

Pelo comportamento óptico dos agregados, onde preponderam as componentes dotadas das propriedades mencionadas, classificámos como caulinite, o silicato que as forma.

Fracção D

Capacidade de troca de bases: As componentes de 2 μ existentes no caulino em estudo, representam o grupo de silicatos citados a propósito da fracção **C** da mesma formação, T = 10.

Análise microscópica: Partículas incolores aliadas a outras, raras, de coloração castanha dispõem-se em arranjos biaxiais negativos. O aspecto dos aglomerados, protegidos por um invólucro, é idêntico aos dos que englobavam as partículas de 5 μ.

Parece-nos ser a caulinite o mineral constituínte das partículas mais abundantes nos agregados.

Fracções E e F

Hidratação: Há pequena capacidade de embebição de água no material reünindo partículas iguais, ou inferiores a 1 μ. Tal modo de hidratação indica, que em ambos os casos, predomina um silicato do grupo representado nas fracções **C** e **D**.

Análise microscópica: A coloração amarelada dos aglomerados dotados de hidratação ligeira, é substituída por outra esverdeada quando se observam ao microscópio. Julgamos tais agregados, òpticamente negativos, compostos essencialmente pela caulinite.



São fábricas de papel as principais consumidoras do caulino extraído no depósito de São-Gens. Aplicam-no também na cerâmica.

Na rocha assim utilizada, reconhecemos caulinite, quartzo, moscovite, rútilo, zircão e pirite.

X

FORMAÇÃO MONTMORILONÍTICA DE FREITAS, FAFE (BRAGA)

A formação montmorilonítica ali colhida, proveio de outra, pegmatítica granítica, intrusiva em granito porfiróide biotítico e composta essencialmente de feldspato e quartzo.

Não se reconhece a presença de montmorilonite em todo o pegmatito; aparece em regiões de fractura e de deslizamento.

O silicato ferromagnesiano deriva da ortose, notando-se a passagem gradual entre os dois minerais; atribuímos-lhe uma origem hidrotermal.

Há ocorrências idênticas de montmorilonite na serra do Vizo, em Fafe, em Lameira, Cabeceiras-de-Basto, (Braga), em Padronelo, Amarante, (Pôrto) e em Marco de Canavezes, (Pôrto).

A presença de um mineral do grupo da montmorilonite no nosso País, já tinha sido assinalada, quando foi verificada a existência, nos afloramentos citados, do silicato que dá o nome a tal conjunto.

Foi descrito pelo Prof. AMÍLCAR DE JESUS (1933), como uma variedade de montmorilonite e denominado mesquitelite. Também se encontrava num pegmatito.

Macroscopia: Na porção interior dos exemplares, reconhecem-se dois componentes. Prepondera um silicato macio ao tacto de côr rosa-pálida ou branca; por vezes, apresenta umas pequenas manchas amarelas. O quartzo aparece disperso no mineral colorido.

Nota-se, que os exemplares do coloração branca, têm aspectos diferentes, na periferia e na parte interna.

O mineral dominante foi atingido, na superfície do bloco, por uma alteração; parece ter sofrido um princípio de caulinização. Há também uma modificação da côr; passa a um tom amarelo-claro.

As partículas resultantes da fragmentação de uma amostra de silicato, reduzem-se fàcilmente a outras, de menores dimensões, quando se introduzem na água. Êste modo de desagregação é próprio de minerais do grupo da montmorilonite.

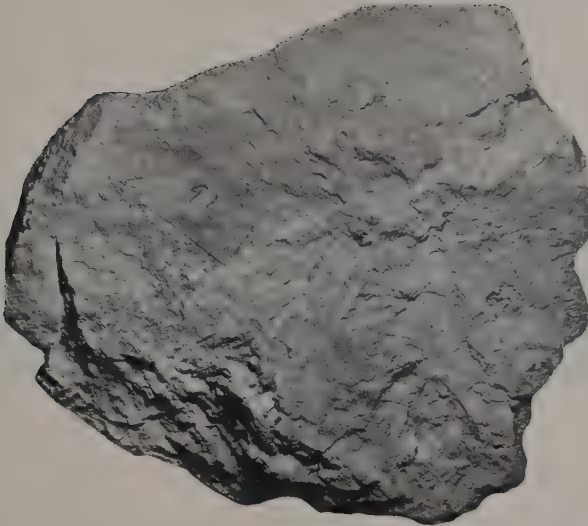


Fig. 1. — Formação montmorilonítica proveniente do Carvalhal-do-Estanho.

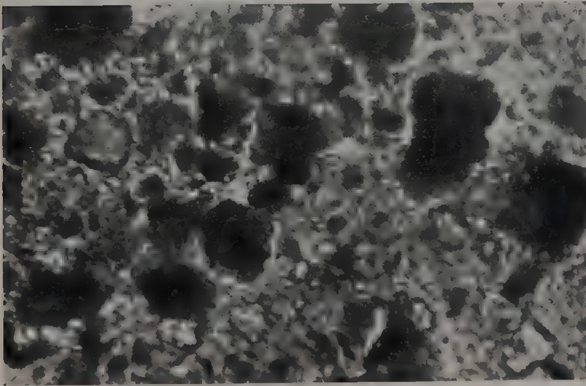


Fig 2. — A mesma formação vista ao microscópio.
Luz polarizada convergente.

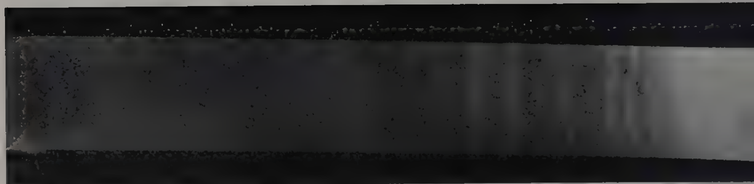
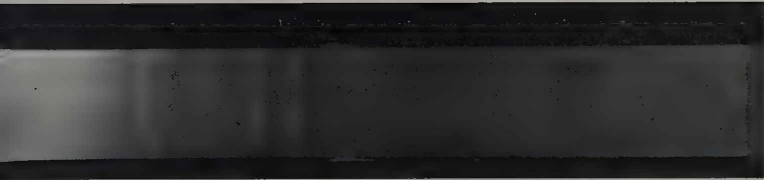


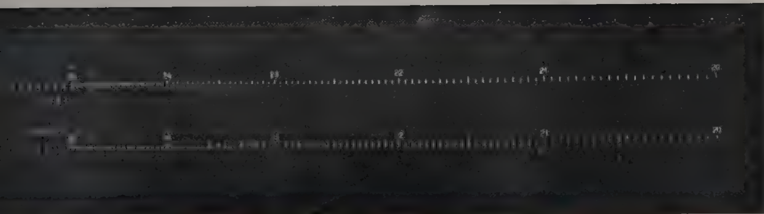
Fig. 1 — Diagrama Dely



Fig. 2 — Espectog



argila de Leiria (fracção E).



morilonite de Freitas.

Análise mecânica:

Fracção **a**	. . . . . .	—
Fracção **b**	. . . . . .	23,70 %
Fracção **c**	. . . . . .	48,20 %
Fracção **d**	. . . . . .	28,10 %

Na fraccção **b** aparece sòmente o quartzo.

Entre as características da montmorilonite, tem sido enumerado o seu modo de ocorrência em partículas extremamente pequenas (GRIM e ROWLAND, 1940).

CORRENS (1936), alude a partículas dêste silicato com 0,002 μ.

Igualmente se salientou a facilidade com que as partículas de tal mineral, quando estão em suspensão, se fragmentam noutras com um diâmetro inferior a 0,01 μ (GRIM, 1942).

Reconhece-se, no entanto, o predomínio de partículas de 20 — 2 μ nos blocos colhidos em Freitas.

Atribuímos tal facto à presença de um revestimento sôbre as partículas, o qual julgamos atenuar a acção do oxalato, determinando que resultem da dispersão, aglomerados de partículas.

Cozedura: A côr amarelo-pálida apresentada após a cozedura pelo silicato esseneial na formação de Freitas, por nós estudada, deixou-nos prever a abundância de alumina e a pobreza de ferro na sua composição química.

Análise química: Devemos ao Dr. J. COTELO NEIVA a gentileza de nos fornecer os resultados da análise química desta formação pelo que lhe exaramos o nosso reconhecimento. As proporções obtidas estão reünidas na coluna I do quadro n.º 6.

Todos os outros resultados citados no mesmo quadro, se referem a análises de formações montmoriloníticas realizadas no Serviço de Fomento Mineiro. Agradecemos ao Snr. Eng.º BERNARDO FERREIRA a amabilidade de nos permitir apresentá-los neste trabalho.

Mencionámos as proporções fornecidas por três análises relativas a formações colhidas em Freitas: as que se encontram nas colunas I e II, foram determinadas no material de dois afloramentos situados junto da estrada Fafe — Póvoa-de-Lanhoso. A análise I, é da formação que ocorre num afloramento pegmatítico, ao Km. 27,600.

A análise II, refere-se a uma outra formação montmorilonítica,

também derivada de um pegmatito situado 120m abaixo do primeiro quando nos dirigimos de Freitas para a Póvoa-de-Lanhoso. Na coluna III indicámos outras, relacionadas com uma formação existente junto da casa do Snr. Dr. VIEIRA DE CASTRO.

QUADRO N.º 6

	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO_2	47,89	52,86	54,48	52,83	76,51	48,97	50,08
Al_2O_3	23,07	17,38	20,64	18,89	9,98	23,54	20,06
Fe_2O_3	0,38	0,61	0,54	0,44	0,50	1,47	0,71
MgO	3,62	2,99	2,21	3,40	1,64	1,83	3,00
CaO	0,17	0,60	0,20	0,39	0,52	—	0,17
H_2O+	16,77						
H_2O-	7,47	17,02	12,86	15,62	6,45	15,96	18,65
K_2O	0,54	0,27	0,29	0,39	0,43	0,27	0,31
Na_2O	0,43	0,30	0,27	0,23	0,32	0,52	0,45
SO_3		0,14	0,09		0,17		
	100,34	92,17	91,58	92,19	96,52	92,57	93,39

I — Formação montmorilonítica de Freitas, Fafe—Anal. Dr. J. Cotelo Neiva
II — Formação montmorilonítica de Freitas, Fafe—Anal. Serv. de Fom. Mineiro
III — Formação montmorilonítica de Freitas, Fafe—Anal. Serv. de Fom. Mineiro
IV — Formação montmorilonítica de Fafe—Anal Serv. de Fom. Mineiro
V — Formação montmorilonítica de Lameira, Cabeceiras-de-Basto—Anal. Serv. de Fom. Mineiro
VI — Formação montmorilonítica de Padronelo, Amarante—Anal. Serv. de Fom. Mineiro.
VII — Formação montmorilonítica de Marco-de-Canavezes—Anal. Serv. de Fom. Mineiro.

As considerações baseadas nas quantidades de SiO_2, Al_2O_3, MgO e CaO e na presença de ferro no exemplar, aplicámo-las sòmente à análise feita pelo Dr. COTELO NEIVA.

O valor correspondente à silica não pode utilizar-se para estabelecer a relação SiO_2/Al_2O_3, empregada para caracterizar a montmorilonite, pois inclui o do quartzo nela disperso.

As condições de produção na natureza do silicato indicado, são tais, que não se encontra no estado de pureza absoluta. Alguns

autores citaram êste facto (HOFMANN e BILKE, 1936 e EDELMANN e FAVEJEE, (1940).

Tôdas as análises totalizam os seus elementos com os de outros minerais dos quais os mais freqüentes são: quartzo, feldspato, mica e caulinite. Citamos a referência à presença do quartzo feita por HOFMANN, ENDELL e WILM (1933).

Deve resultar do modo de formação da montmorilonite, bem como das bases de troca, a variabilidade de composição química que tem sido verificada.

A existência de ferro na amostra colhida no afloramento de Freitas, da qual julgamos provenientes as manchas amarelas, considerámo-la resultante de uma alteração superficial. HOFMANN ENDELL, WILM (1933), informaram que uma percentagem de 2 % de Ca O e de Mg O, determinada nas análises de montmorilonite, resulta da troca de bases e está sempre ligada à superfície do mineral.

A informação, não basta para indicar a situação de todo o magnésio existente no silicato proveniente de Freitas; recorremos, por isso, a outras.

Há divergência de opiniões quanto ao aspecto sob o qual figuram os elementos alcalino-terrosos, particularmente o Mg, nas partículas de montmorilonite.

EWELL e INSLEY (1935) apontaram a indicação dada por ROSS e SHANNON, de que algumas amostras por ela formadas contêm uma molécula de R O (Ca O + Mg O), na sua constituïção.

Outros investigadores, entre os quais KELLEY e JENNY (1936), aludiram à presença de Mg na rêde do silicato, explicando-a por uma substituïção isomorfa de Al.

Para LAPPARENT (1937 *a*), a montmorilonite, é um composto no qual a magnésia, em união constante com mais ou menos cal, entra como um constituinte essencial.

Como no exemplar de Freitas a quantidade de Mg O (3,62 %) excede aquela julgada resultante da adsorção, admitimos, que parte do magnésio nêle contido, se encontra incluído na rêde do silicato.

Análise espectrográfica: São raros os trabalhos realizados em Portugal com tal processo; temos conhecimento de o aplicar num estudo o Prof. Pereira Forjaz e de haver determinações qualitativas

e quantitativas, com variadas aplicações, efectuadas pelo Dr. Leopoldino de Almeida.

Foi sob a direcção dêste ilustre investigador que procedemos à análise espectrográfica da montmorilonite acima mencionada.

Averiguámos que além dos elementos revelados pela análise química, existem no mineral citado dois outros: magnésio e neo-didímio.

Os comprimentos de onda em que se funda a indicação da sua existência (PRITSCHL, 1939), bem como dos restantes elementos componentes do silicato colhido em Freitas, estão citados no quadro n.º 7.

QUADRO N.º 7

Comprimento de onda	Elemento	Elemento	Comprimento de onda
2435,16	Si	Fe	3020,64
2506,90	Si	Al	3082,16
2514,33	Si	Al	3089,82
2519,21	Si	Al	3092,71
2576,80	Mn	Al	3093,94
2631,05	Fe	Fe	3244,19
2652,48	Al	Fe	3271,00
2660,39	Al	Fe	3438,31
2776,70	Mg	Ca	3468,48
2778,28	Mg	Ca	3487,61
2779,83	Mg	Ca	3630,75
2798,27	Mn	Ca	3644,40
2801,08	Mn	Nd	3905,89
2852,12	Mg	Nd	3941,41
2881,59	Si	Nd	3958,00
3000,87	Ca	K	4044,20
3009,10	Fe	Mn	4041,37

Hidratação: A montmorilonite existente na formação de Freitas, hidrata-se acentuadamente.

Sendo, como já afirmámos, a hidratação uma função da estutura do mineral e sofrendo a influência da sua composição química, a quantidade de água adsorvida pelo silicato de Freitas, revela algumas das suas características.

Indica ser provido de uma rêde dotada de expansão e que

para a sua constituïção química concorre uma proporção elevada de SiO_2.

São diferentes os tipos de estrutura indicados para a montmorilonite por HOFMANN, ENDELL e WILM (1933), HOLZNER (1935), LAPPARENT (1937 *a*), EDELMAN e FAVEJEE (1940).

Para HOLZNER há folhetos de alumínio e uma unidade hipotética com Si e Al.

LAPPARENT sugeriu uma estrutura que é essencialmente uma combinação de tipos pirofilite e brucite; neste o Si foi substituído por Mg.

O intumescimento da montmorilonite é explicado por HAUSER e REED (1937), pela entrada de moléculas de água entre os grupos de folhetos Si-Al-Si, os quais são assim obrigados a afastarem-se.

LAPPARENT (1937 *a*) opinou, que a embebição de água notada no mineral deriva da formação de um misto sílica-água; o mesmo acontece com mais silicatos (anauxites e atapulgites).

No entanto, a acção do misto não seria a mesma em todos os casos. Conferia à montmorilonite qualidades adsorventes mais acentuadas, devidas à existência de um máximo de OH a rodear cada Si e a cada um dos arranjos poder ser considerado independentemente dos Si vizinhos.

As causas do intumescimento são: afinidade do Si para O H, a formação de $Si(OH)_4$ e a instabilidade do ácido formado, o qual, decompondo-se origina moléculas de água (LAPPARENT, 1939).

É o misto que, ávido de água, dá lugar quando se produz, ao aparecimento de uma filite com mais de 14 Å, atingindo algumas vezes 20 Å.

Para BRADLEY, GRIM e CLARK (1937), o intumescimento não é progressivo; faz-se com a produção de hidratos sucessivos. Admitiam como composto inicial a pirofilite, de fórmula teórica comportando 2 H_2O, isto é, $(OH)_4 Al_4 Si_8 O_{20}$ e hidratos sucessivos formados pela adição à fórmula de 6, 12, 18 e 24 H_2O. A espessura da camada elementar seria de 9,6 Å para a pirofilite de partida; depois corresponderia a 12,4, 15,4, 18,4 e 21,4 para os hidratos. Sugeriram a existência de camadas de água com uma espessura de 3 Å, as quais, a partir do primeiro hidrato se sobreporiam.

LAPPARENT julga possível, para a montmorilonite o comportamento suposto pelos investigadores americanos mencionados;

constituída de maneira análoga à que se indica para uma clorite, não teria para o primeiro hidrato $(OH)_8.Al_2.$ Si Mg. Si_4O_{10}, senão uma espessura de 12,4 Å.

O segundo hidrato, para o qual LAPPARENT propôs a fórmula $(OH)_2.Al_2.Si_4O_{10}.3H_2O(OH)_6$ Si Mg, realisar-se-ia nas condimais habituais em que se encontra a montmorilonite cujos radiogramas fornecem a linha de 14 a 15 Å.

NAGELCSHMIDT (1936), fêz alusão a uma modificação do aspecto de uma linha, nos diagramas Debye-Scherrer, relacionada com a percentagem de H_2O. Verificou que a intensidade da interferência correspondente a d = 3,13 Å, notada por diferentes autores, diminuía com a proporção de água.

Os efeitos da hidratação na montmorilonite, têm sido observados por diferentes investigadores, por meio de radiogramas Debye-Scherrer.

Segundo HOFMANN e colaboradores (1933, 1934 e 1936) tal silicato é dotado de espaços (001), com valor dependendente da percentagem de água.

Assim HOFMANN, ENDELL e WILM (1933) observaram, que a montmorilonite em diferentes graus de hidratação fornecia diagramas, cujo aspecto geral não se modificava, excepto na posição de uma linha forte junto do centro, variável no espaço demarcado por 9,8 e 19,6 Å. Interpretaram o facto, admitindo a variabilidade dos interstícios entre as camadas de 3,2 Å, quando não continham água, a cêrca de 30 Å, se a percentagem do líquido atingia mais de 30 °/₀ do pêso.

NAGELSCHMIDT (1936), reconheceu também a influência da quantidade de H_2O sôbre o espaço (001), porém, deduziu que a sua variação se faz descontinuamente, quando a porção dela cresce. Notou um aumento proporcional de 10,5 a 15 Å durante a aquisição de quatro moléculas de água, por $Al_4Si_8(OH)_4O_{20}$. A rêde expandia-se de modo desigual até o espaço citado medir 19 Å, correspondendo a expansão à existência de H_2O. Explicou tais resultados, sugerindo, que as quatro moléculas adorvidas no início da hidratação estavam entre as camadas; as outras, permaneciam à superfície do cristal.

Desidratação: Como as outras curvas de desidratação apresentados neste trabalho, as que mostram as figs. 12 e 13, foram

traçadas pelo Eng.º DOMINGOS GOUVEIA. Traduzem o modo como se desidrata a montmorilonite da qual observámos a hidratação; denotam existir relação entre a expulsão de água e a côr do mineral.

Uma amostra de côr rosa, perdeu apròximadamente 17,5 % do seu pêso, até 200°. A riqueza em água decresceu mais lentamente enquanto a temperatura tendia para 450°, onde ocorreu uma súbita modificação; a perda de pêso elevou-se de 19 a 23 %, quando a temperatura passou de 450° a 650°.

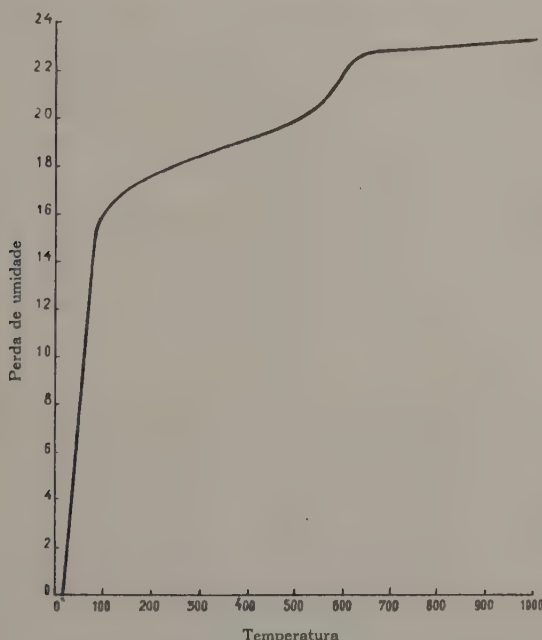


Fig. 12. — Curva de desidratação da formação montmorilonítica rósea colhida em Freitas

Seguiu-se uma ligeira expulsão de água durante o resto do aquecimento. Assim se deduz da observação da curva apresentada na fig. 12.

Num exemplar branco, a desidratação decorreu de maneira idêntica à do silicato colorido de rosa, até 50°. Daí por diante, as percentagens correspondentes às perdas de pêso, foram sempre

inferiores às que tinham sido determinadas com o outro. A água expulsa até 200°, causou uma diminuïção de pêso de 16 %, a qual subiu a 18 %, a 450°. Quando a temperatura era de 650°, o material aquecido tinha perdido 21 % do pêso. Atingida a temperatura de 1000°, restavam 78 % do silicato que foi submetido à desidratação; assim está indicado na fig. 13.

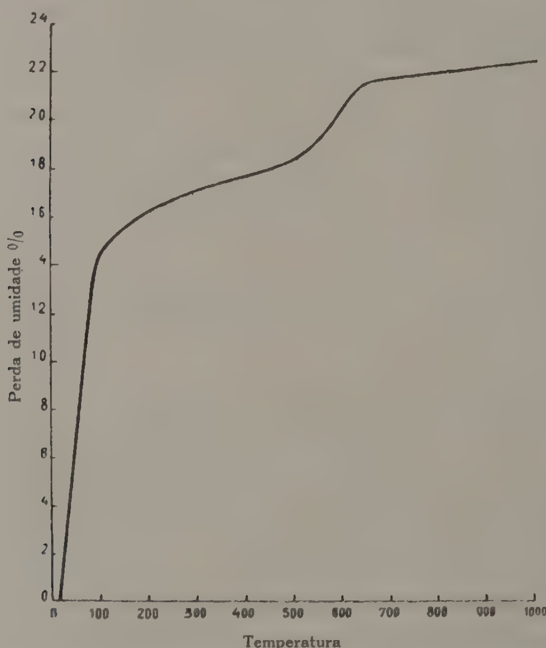


Fig. 13. — Curva de desidratação da formação montmorilonitica branca existente em Freitas

O aspecto das curvas, diferente nas proporções correspondentes à elevação das temperaturas de 50 a 200°, mantém-se depois análogo. Em qualquer delas se pode basear a designação de montmorilonite aplicada ao silicato desidratado.

HOFMANN, ENDELL e WILM (1933) verificaram, que durante o aque-cimento de uma amostra de montmorilonite, a maior parte da proporção de água nela contida, foi expulsa até 200°.

Também GRIM (1934), aludiu à desidratação intensa experi-

mentada pelo mesmo mineral, enquanto a temperatura se elevava a 200°.

CORRENS e MEHMEL (1936), observaram uma contínua perda de água num exemplar de montmorilonite, até à temperatura a que as desidratações mencionadas se manifestaram acentuadamente.

As curvas apresentadas no nosso trabalho mostram analogia com outras descritas por ENGELHARDT e mencionadas por NAGELSCHMIDT (1938). Provenientes da desidratação de montmorilonite, indicam grande perda de pêso, abaixo de 200°, seguida por outra menos nítida até 450°.

Posteriormente NAGELSCHMIDT (1939) escreveu, que acentuadas diminuïções de pêso até 400°, se relacionam com a presença de um mineral do grupo da montmorilonite, no produto a cujo aquecimento se procedeu.

A contracção da rêde liga-se também à proporção de água do exemplar. O fenómeno é reversível: HOFMANN, ENDELL e WILM (1933), observaram hidratação em amostras aquecidas a 550°.

Uma das modificações operadas durante o aquecimento consiste na substituïção da rêde a 1000°.

A desidratação modifica o valor do índice de refracção; a passagem de $n = 1{,}492$ a $n — 1{,}560$, liga-se a uma contínua perda de água, até 200°.

Análise cromática: O verde malaquite foi adsorvido em grande quantidade pelo silicato da formação de Freitas, o qual ficou corado de azul marinho. Tal coloração é adquirida pelas montmorilonites tratadas por êste reagente; assim o notou BOSAZZA (1940).

Análise microscópica: Revela apenas a presença dos dois minerais observados macroscòpicamente.

Entre as partículas do mineral essencial encontram-se algumas incolores; o colorido do maior número delas, proveniente do revestimento a que fizemos referência, varia desde uma tonalidade amarelada a uma acastanhada. O silicato, quando se mostra incolor, tem birrefringência elevada; polariza em tons amarelos, em geral irisados.

Nas figuras de interferência verificámos um carácter óptico negativo.

$$2V = 15°$$

Relacionámos com as características ópticas apontadas, a classificação do mineral essencial na formação de Freitas, como uma montmorilonite.

As figs. 1 e 2, Est. XI, mostram lamelas destacadas na porção externa de um bloco por ela constituído. Na disposição das que ocupam a parte central das figuras, está uma prova da estrutura do mineral por elas representado.

Pela observação microscópica do pó destacado na superfície de um bloco, reconhecemos, que a alteração por êle sofrida e que macroscòpicamente nos parecia corresponder a uma caulinização, era realmente uma transformação dêste género.

A origem da caulinite a partir da montmorilonite é admitida por KELLEY, WOODFORD, DORE e BROWN (1939 *a*); explicam-na pela perda de metade da sílica e simultânea hidratação dos iões alumínio, do silicato magnesiano.

O ferro ocasionou em várias partículas de caulinite o tom amarelo-avermelhado indicador da sua presença.

Montmorilonite - H

Capacidade de troca de bases: A pronunciada capacidade de fixação de catiões observada na montmorilonite, figura entre as propriedades empregadas para a identificar.

HAUSER e REED (1937), julgam-na independente do tamanho das partículas.

O facto do valor de Hissink ser elevado neste silicato, excedendo o que caracteriza outros, foi pôsto em destaque em várias publicações (KELLEY e colaboradores, 1931, EKBLAW e GRIM, 1936, MAEGDEFRAU e HOFMANN, 1937, HENDRICKS e ALEXANDER, 1939, GRIM e ROWLAND, 1940).

Devem fundar-se em tal poder para considerarem a montmorilonite o principal factor intervindo na troca de bases do solo, KELLEY e colaboradores (1931), HOFMANN e BILKE (1936), EDELMANN e FAVEJEE (1940).

Para explicar a acentuada adsorção citada, MARSHALL (1935 *c*) supôs uma substituïção de iões Si por iões Al e dêste elemento por magnésio (1935 *b*).

Idênticamente HOFMANN e BILKE (1936), opinaram, que as modi-

ficações citadas, originavam a carga necessária para fixar catiões.

GRIM (1942), indicou que a substituïção de Si por Al forneceria uma rêde semelhante à da mica, desprovida de expansão, provàvelmente pela origem da carga estar próxima da superfície da partícula.

Considera-se mais provável a substituïção de Al por Mg, devido à proveniência da carga ficar mais afastada e portanto ser mais adequada para fixar um catião sem impedir a expansão da rêde.

Nalgumas montmorilonites há uma relação entre as substituïções efectuadas na camada com alumínio e a capacidade de troca de bases.

As substituïções na rêde indubitàvelmente actuam no poder de adsorção de tais silicatos, julgando-se no entanto insuficientes para explicar completamente a capacidade de troca planar em face da estrutura proposta por HOFMANN, ENDELL e WILM (1933).

A estrutura apresentada por EDELMAN e FAVEJEE (1940), permite, na sua opinião, dar uma idéia mais satisfatória, quanto à capacidade de troca de bases, do mineral a que se refere.

Os planos basais contêm iões OH fornecedores de hidrogénio substituível por catiões.

Uma substituïção do mesmo género tem lugar segundo KELLEY e JENNY (1936), nos lados das partículas.

Também EDELMAN (1935), sugeriu a fixação de iões pela montmorilonite, devido à presença de oxidrilos na sua superfície.

Em 1943, KELLEY, para o qual a adsorção denota atracção electrostática, interpretou a troca de bases na montmorilonite. Admitiu que a carga da rêde deriva do facto dos constituintes carregados positivamente serem insuficientes para equilibrarem aquêles providos de carga negativa. Resulta daí a rêde ter um excesso de cargas negativas, o qual é neutralizado por catiões do meio em que ela se formou; tais iões são adsorvidos e substituíveis.

Anàlogamente ao que se dá quanto à explicação da adsorção, as opiniões divergem sôbre a posição ocupada pelos catiões mencionados.

ENDELL e BILKE (GIESEKING, 1939) informaram que as bases de troca na montmorilonite se encontravam na porção superficial. No entanto, há uma observação feita por HOFMANN e BILKE (1936), segundo a qual se dá uma maior variação do espaço (001) na montmorilonite-H ou Ca do que no mesmo silicato saturado por

um composto de sódio. Cita-se como uma prova de alguns catiões resultantes da adsorção, existirem no espaço variável da rêde.

Também se considera uma confirmação da presença de iões no interior das partículas o trabalho de GIESEKING (1939), sôbre a adsorção; verificou o aumento da distância (001) até 30 Å, com perda simultânea da capacidade de expansão da rêde.

Uma modificação da rêde foi igualmente verificada por HOFMANN e GIESE (1939); era maior para a montmorilonite-Ca, do que para a montmorilonite-NH_4.

A investigação feita em 1939, por HENDRICKS, ALEXANDER e NELSON (1939) mostrou, que 80 % das posições de troca da montmorilonite, estão nas superfícies dos planos basais; as restantes encontram-se nos lados das partículas.

Segundo HENDRICKS (1940), a área por posição de troca neste silicato, atinge aproximadamente 70 $Å^2$.

As qualidades adsorventes do mineral a cuja expansão da rêde acabamos de referir-nos, manifestam-se em presença de compostos orgânicos.

Os grandes catiões orgânicos são adsorvidos e destruem pràticamente a expansão da rêde, em presença da água.

Entre as observações que demonstraram as tendências daquelas substâncias a reagirem com argilas, feitas por DEMOLON e BARBIER (1929) e por GIESKING (1939), há algumas relativas à montmorilonite.

Assim GIESEKING, notou que ela adsorvia iões complexos orgânicos no espaço variável (001).

Também o mesmo autor e ENSMINGER (1939, 1941) reconheceram, que em tal espaço, se dava a adsorção de albúmen e de gelatina. Em ambos os casos houve um aumento do espaço indicado; além disso, verificou-se no segundo ensaio, uma redução da capacidade de troca do mineral.

Qualquer descrecimento na fixação de iões pela montmorilonite, determinada pela adição de material orgânico, é para ENSMINGER (1942), atribuível a uma acção entre o material e o silicato.

Outros ensaios demonstram a capacidade de adsorção da montmorilonite.

Em presença de misturas quinolina-paraldéido o seu índice de refracção eleva-se. O valor medido, função do tempo em que o silicato se mantém em contacto com o líquido é máximo, algumas vezes, no fim de 120 ou de 150 minutos.

As modificações, embora ligeiras, do valor correspondente ao índice de refracção, provocadas pela mistura monobromonaftalina-paraldéido-óleo de cedro e pela mistura azeite-essência de canela, provam que a montmorilonite é dotada de adsorção.

Para o valor 64 representativo do poder de troca de bases manifestado pela formação colhida em Freitas, deve contribuír a presença do revestimento sôbre o silicato.

Determinação do valor do pH: É provável que o valor do pH, 5,38 tenha sido modificado pela camada envolvente das partículas de montmorilonite.

Fracção F

A presença de montmorilonite, bem como de silicatos do grupo montmorilonite - beidelite na porção coloidal dos solos, tinha sido assinalada por CLARK, RIECKEN e REYNOLDS (1937), KELLEY e colaboradores (1939 *b*), KELLER (1936), ALEXANDER e colaboradores (1939), NAGELSCHMIDT (1939), HENDRICKS e seu colaborador (1939) e por COLE (1943).

Era um componente dos colóides de algumas bentonites (KELLEY e colaboradores, 1931).

O material coloidal existente na formação de Freitas, estudámo-lo òpticamente.

Análise microscópica: Os agregados que compõem a fracção **F** têm coloração amarelada; polarizam em tons amarelos, irisados. As figuras de interferência são análogas às de minerais biaxiais; o sinal óptico é negativo.

Ao facto de existir uma pequena quantidade de partículas coloidais na formação mencionada, foi atribuída a impossibilidade de a utilizar em substituïção de bentonites, numa fábrica de produtos químicos.

XI

FORMAÇÃO MONTMORILONÍTICA DA BEJANCA, CARVALHAL DO ESTANHO (VISEU)

A formação analisada é proveniente de um jazigo de cassiterite e de volframite vulgarmente denominado, mina da Bejanca.

Foi colhida pelo Dr. J. COTELO NEIVA a quem agradecemos a

amabilidade de nos ceder um exemplar, os resultados da análise química por êle realizada e os fotografias relativas àquela formação.

O exemplar fazia parte de um enchimento de falhas de direcção N. mg — 30° E que atravessam o jazigo, fig. 3, Est. VI.

Macroscopia: Na formação da Bejanca de que a fig. 1, Est. XII, mostra o aspecto, domina uma côr verde-pálida.

Cristais de quartzo aparecem disseminados na amostra.

Análise mecânica:

Fracção **a**	—
Fracção **b**	35,30
Fracção **c**	16,90
Fracção **d**	47,80

Como verificámos na montmorilonite encontrada no pegmatito de Freitas, as partículas constituídas pela que aparece na formação dispersa têm um diâmetro superior ao que apresentam vulgarmente.

No entanto, o predomínio é exercido, neste caso, por partículas inferiores a 2μ. Apesar disso, a dispersão deve ter sofrido a influência do produto observado microscòpicamente sôbre as partículas.

Cozedura: A cozedura de uma amostra colhida no jazigo do Carvalhal do Estanho determinou a substituïção do colorido verde-claro, nela preponderante por um outro amarelo-acastanhado.

Pelo aparecimento do tom amarelo na formação prevê-se a existência de uma quantidade de sesquióxido de ferro, bastante fraca, em relação à de alumina.

Análise química: A relação entre as proporções de sesquióxidos de ferro e de alumínio, citada para argilas que adquirem aquela coloração pela cozedura, varia de 0,5 a 5 o/o de Fe_2O_3 para 15 a 40 o/o de Al_2O_3.

Com as percentagens dos mesmos compostos a seguir indicadas, verifica-se, que uma tonalidade compreendida entre o amarelo-claro e o castanho-amarelado, pode ser adquirida por uma

formação na qual o quociente Fe_2O_3/Al_2O_3 corresponda a um valor inferior aos que tinham sido apontados.

SiO_2	72,23
TiO_2	0,28
Al_2O_3	12,82
Fe_2O_3	0,27
FeO	0,70
CaO	0,65
MgO	0,08
H_2O^+	5,07
H_2O^-	4,78
K_2O	2,67
Na_2O	0,53
P_2O_5	0,20
	100,28

As quantidades de CaO e de MgO são inferiores a outras mencionadas em análises de montmorilonites; a sua soma não atinge a percentagem dos mesmos óxidos apresentada por HOFMANN, ENDELL e WILM (1933), como resultante de adsorção.

Hidratação: Pode considerar-se ligeira, se a compararmos com a que devia observar-se tratando de um exemplar com montmorilonite; como a desagregação, provàvelmente foi prejudicada, pelo revestimento mencionado.

Análise térmica diferencial: A curva obtida por êste processo de análise, fig. 14, mostra a ocorrência de uma reacção endotérmica entre 100 e 300º.

É limitada por temperaturas mais afastadas do que as correspondentes ao início e fim da transformação endotérmica, notada no princípio do aquecimento das ilites e das haloïsites.

Revela a presença de montmorilonite na formação da Bejanca.

Fizeram alusão a uma perda de água, endotérmica, a temperaturas baixas no silicato mencionado, ORCEL e coloboradora (1933 e 1935), LAPPARENT (1937 *a*), HENDRICKS e ALEXANDER (1939) e GRIM e ROWLAND (1942).

O facto de a reacção endotérmica citada prosseguir acima de

100° nas montmorilonites, denota, que êstes silicatos contêm água além daquela existente nos interstícios, sem reação térmica a temperatura superior a 100° e da que se liberta a uma temperatura elevada.

Assim uma parte da água perdida pela amostra em estudo, no início do aquecimento, estaria relacionada com os planos basais segundo HENDRICKS e JEFFERSON (1938) e GRIM (1942).

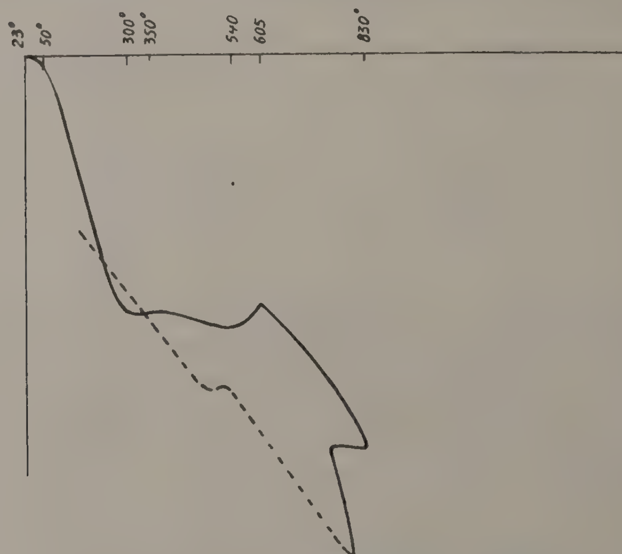


Fig. 14. — Curva térmica diferencial da formação montmorilonítica proveniente de Carvalhal do Estanho

Pelo conceito de KELLEY e colaboradores (1936), trata-se de água adsorvida «planar water», revestindo as superfícies planas das lamelas.

Na montmorilonite dominaria êste tipo na água adsorvida.

Mais dois efeitos endotérmicos têm sido assinalados nas análises termicas diferenciais de montmorilonites: um entre 600 e 700°, correspondendo à perda de água da rêde, cuja destruïção se relaciona com a outra transformação a cêrca de 900°.

Para a formação da Bejanca a segunda reacção endotérmica ocorreu entre 420 e 605°; o início da terceira modificação teve lugar a 830°.

A curva térmica com estas transformações semelha-se à de um exemplar de montmorilonite proveniente de Otay (Califórnia).

Segue-se ao terceiro efeito endotérmico das montmorilonites outro exotérmico, acompanhando provàvelmente a formação de espinela.

Divessas análises levaram à conclusão de que a transformação exotérmica se relaciona com a percentagem de ferro; uma reduzida quantidade determina o seu aparecimento acima de 1000°.

Com o dilatómetro por nós empregado era impossível ultrapassar a temperatura mencionada. Por tal causa, aquela reacção não está registada na curva relativa à amostra com montmorilonite proveniente do jazigo da Bejanca.

Análise cromática: O comportamento em face do verde malaquite mostrado pelo mineral dominante no bloco a que se refere a fig. 14, utilizada para o classificarmos como montmorilonite, é próprio dêste silicato. Adsorve grande quantidade de corante adquirindo a côr azul-escura.

Análise microscópica: O aspecto das partículas de montmorilonite mostra-se geralmente modificado, pela presença de um revestimento de côr acastanhada. Algumas características alteram-se, principalmente quando a acumulação do produto sôbre elas está mais acentuada.

Há, no entanto, partículas sem invólucro, nas quais se reconhecem propriedades ópticas da montmorilonite. Têm uma birrefringência elevada; as côres de polarização (amarelas, vermelhas e azuis) mostram-se vivas e irisadas. São biaxiais e negativas. O ângulo 2 V mede 15°.

Se existe a camada acastanhada, a transparência das partículas diminui, tendendo por vezes, para a opacidade. Determina também uma descida nas côres de polarização; notam-se tons cinzentos e outros de transição entre uma coloração amarela e outra castanho-clara.

O quartzo apresenta um revestimento da mesma natureza do que aparece sôbre o silicato, porém, mais reduzido.

A magnetite forma cristais raros, xenomórficos.

Completam a composição mineralógica mais três minerais: ilite, zircão e rútilo.

A ilite está pouco representada. Êste mineral pela composição química semelha-se à fengite; tem algumas propriedades ópticas análogas às da moscovite (GRIM, BRAY, e BRADLEY, 1937).

O modo de ocorrência daquela mica já foi observado noutras argilas (GRIM e ROWLAND, 1940). Constituia pequenas lamelas, reunidas em aglomerados; como as da moscovite são transparentes, incolores e mostram côres de polarização irisadas.

No zircão teve lugar a transformação parcial em malacon.

O óxido de titânio, pleocróico, apresenta as tonalidades azul-pálida e amarelo-esbranquiçada.

Formação montmorilonítica-H

Capacidade de troca de bases: T aproximou-se de 60 na rocha da Bejanca; o número determinado leva a admitir a probabilidade do revestimento ter influído no seu poder de fixação de catiões.

Determinação do valor do pH: No ensaio correspondente à formação indicada, obtivemos o número 5,25.

XII

SÔBRE A OCORRÊNCIA E A GÉNESE DOS SILICATOS HALOÏSITE, CAULINITE E MONTMORILONITE

Haloïsite: Ocorre geralmente sob dois aspectos: umas vezes, porosa, friável, é branca ou ligeiramente colorida; quando densa, semelha-se à porcelana, mostrando então uma coloração variável com a composição química.

Tem sido incluída em grupos com designações diferentes os quais abrangem sempre os minerais caulinite, dickite e nacrite.

ROSS e KERR (1934), citaram-na entre os silicatos do grupo «minerais do caulino»; NAHELSCHMIDT (1939), considera-a um dos elementos do grupo «caulinite-haloïsite»; GRIM (1942), inclui-a no «grupo da haloïsite»; HOYOS DE CASTRO (1942), engloba-a no «grupo da caulinite».

A semelhança que afecta por vezes com a caulinite, faz surgir a dificuldade de as separar nos depósitos onde coexistem; encontram-se associadas especialmente nos jazigos residuais derivados de pegmatitos. Também aparece juntamente com a alofana.

Mencionam-se vários modos de génese da haloïsite: meteorização, intervenção de soluções contendo sulfatos, precipitação de

uma solução, recristalização da alofana e uma acção hidrotermal. No caso de formações originadas por pegmatitos, aparece como uma transição para a caulinite o que concorda com a opinião de URBAIN (1937 *b*) segundo a qual, a caulinite seria o termo de uma evolução de produtos coloidais resultantes da decomposição dos feldspatos.

Gel misto sílica-alumina ⟶ haloïsite ⟶ caulinite

A opinião de URBAIN quanto ao aparecimento de caulinite posteriormente ao da haloïsite parece ser admissível no caso da argila de Leiria. Numa preparação desta rocha apareceu o cristal representado na fig. 1, Est. VII; formas com êste hábito são comuns em pegmatitos caulinizados.

Reconheceu-se com freqüência a associação de caulinite e de haloïsite, em alguns jazigo de caulino, especialmente nos depósitos residuais provenientes de pegmatitos. Muitas vezes em tais formações a caulinite é o produto de recristalização da haloïsite.

Porém, o modo de ocorrência do quartzo nos blocos extraídos do barreiro de Leiria, só permite admitir para o jazigo a derivação de um pegmatito, se considerarmos a rocha que o constitui, uma argila transportada.

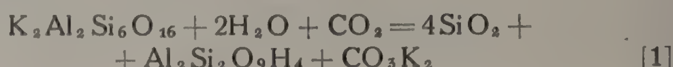
LACROIX (1922, 498) informou de que existe em Madagáscar, haloïsite derivada de leptinitos (região de Ampanihy) e de sienitos nefelínicos (maciço de Bezanova).

Caulinite: Apresenta-se em geral esbranquiçada, ou com uma coloração ligeiramente amarela; exemplares raros têm côr castanho--clara, ou castanho-azinzentada. O brilho é adamantino, excepto na face (001) em que se mostra semelhante ao das pérolas. Cliva perfeitamente segundo esta face.

Ainda que êste silicato não apareça tão freqüentemente como indicaram vários autores, a sua presença foi assinalada por diferentes investigadores. Não representa, como afirmaram, a base de tôdas as argilas; existe, no entanto, em rochas assim designadas, algumas das quais são empregadas na cerâmica. Entra também na composição mineralógica de caulinos. Segundo Correns domina na constituïção mineralógica dos sedimentos do Oceano Atlântico.

Embora se encontre mencionada a formação de caulinite a partir da augite, hornblenda, biotite, etc. os feldspatos representam a sua principal origem.

A produção de caulinite foi explicada de vários modos. Uma das equações que a traduz é a seguinte:



$$K_2Al_2Si_6O_{16} + 2H_2O + CO_2 = 4SiO_2 + \\ + Al_2Si_2O_9H_4 + CO_3K_2 \quad [1]$$

Há quem suponha que a caulinite provém de feldspato, sendo a decomposição influenciada por circunstâncias desconhecidas. Refere-se a tal maneira de derivação uma equação diferente da que tinhamos citado (ULMANN, 1933).



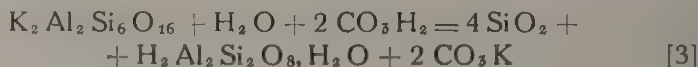
$$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2 + 2H_2O = K_2O.4SiO_2 + Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \quad [2]$$

Vários autores baseiam-se na opinião de LINDGREN exposta no artigo «Chimie colloidale des minéraux» (BOGUE, 1931, 10), quanto à precipitação mútua de sols de hidratos de sílica e de alumina providos de cargas de sinais contrários, para interpretarem o aparecimento da caulinite. Consideram-na um produto de evolução de uma mistura de gels de sílica e de alumina coloidais.

Para VERNADSKY (URBAIN, 1934) a alteração dos aluminossilicatos com estrutura caulínica produz carbonatos solúveis e argilas. Estas são comparáveis a ácidos aluminossilícicos livres, encerrando muitas vezes água, os quais representou pela fórmula $H_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}$; n toma os valores 0, 2, 4, 6, 8, etc.

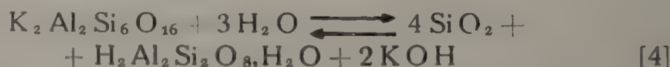
Os complexos $M_2Al_2Si_{2+n}O_{8+2n}$ e $MAl_2Si_{2+n}O_{8+2n}$ são denominados por Vernadsky, «núcleo caulínico»; M_2 representa um elemento alcalino-terroso e M um metal alcalino.

URBAIN (1934) apresentou uma equação que diz corresponder a [1].



$$K_2Al_2Si_6O_{16} + H_2O + 2CO_3H_2 = 4SiO_2 + \\ + H_2Al_2Si_2O_8, H_2O + 2CO_3K \quad [3]$$

e resultar da adição de outras



$$K_2Al_2Si_6O_{16} + 3H_2O \rightleftharpoons 4SiO_2 + \\ + H_2Al_2Si_2O_8, H_2O + 2KOH \quad [4]$$



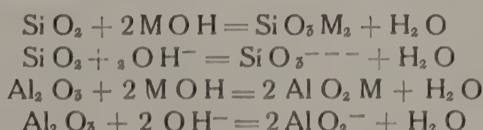
$$\text{e} \quad K^+ + OH^- + CO_3H_2 \rightleftharpoons CO_3HK + H_2O \quad [5]$$

Explicou o aparecimento do bicarbonato mencionado em [5].

A H_2O citada em [4] é água da chuva ácida, saturada de anidrido e de ácido carbónico; os catiões neutralizam os iões OH^- provenientes da dissociação das bases e o ião positivo correspon-

dente, concorre para a produção do bicarbonato mencionado. Segundo êste autor as equações [1] e [3] têm o inconveniente de atribuir ao ácido carbónico um papel diverso do que desempenha. O anidrido carbónico auxilia a decomposição do feldspato, pois retarda o momento em que a concentração de iões OH^- basta para deter a hidrólise [4]. Aludiu à probabilidade da extracção da sílica «n», fracamente ligada ao núcleo caulínico, efectuada pelas águas superficiais ligeiramente alcalinas, exceder a hidrólise mesmo apressada pela intervenção de CO_2.

Para URBAIN há maior facilidade em atacar a sílica e a alumina livres e os aluminossilicatos empregando águas alcalinas, de que utilizando água pura, ou soluções carregadas de anidrido carbónico. Atribuiu ao ião OH^- o papel essencial na dissolução da sílica e da alumina.



$$SiO_2 + 2MOH = SiO_3M_2 + H_2O$$
$$SiO_2 + 2OH^- = SiO_3^{--} + H_2O$$
$$Al_2O_3 + 2MOH = 2AlO_2M + H_2O$$
$$Al_2O_3 + 2OH^- = 2AlO_2^- + H_2O$$

Concluiu que a decomposição dos aluminossilicatos caulínicos é susceptível de ocorrer em condições relacionadas com uma escala de valores do pH bastante extensa, abrangendo no entanto um maior número de valores correspondentes à acidez.

MELLOR (1930, 470), indica que mais autores fizeram alusão à influência dos compostos de carbono na caulinização.

Para STREMME, o efeito devido aos agentes de alteração superficial, deriva da actividade química de soluções aquosas de ácido carbónico.

Também HEADDEN se referiu à transformação de feldspato sob a influência de água, contendo anídrido carbónico em solução. Afirmou que a sua actividade é muito superior à da água destilada.

Segundo MULLER e STRUVE, a acção exercida pelo CO_2 aumenta quando se submete à compressão.

No entanto WÜST e SMIRNOFF admitem que os efeitos produzidos pelo ácido carbónico na alteração de minerais, são excedidos pelos dos ácidos úmico e crénico. WÜST considera o ácido úmico como o factor importante na caulinização de rochas feldspáticas.

Encontram-se referências à possibilidade da água de drenagem de pântanos, turfeiras e de lignitos intervir na caulinização

das formações subjacentes. É interessante observar nos depósitos assim originados, menos abundância de ferro do que nos jazigos formados por qualquer outro processo.

Segundo a informação de STAHL os depósitos de «china clay» da Saxónia, Turíngia e Silésia, estão situados nas proximidades de lignitos e algumas vezes sob formações dêste tipo.

No nosso País há caulino na vizinha de lignito em Alencarce, Soure (Coimbra).

NORTON (1939), obteve caulinite, fazendo agir sôbre a petalite a uma temperatura de 300° e sob pressão, água com CO_2. A produção de tal mineral naturalmente, exigirá segundo NORTON uma das condições: pressões e temperaturas elevadas, ou uma acção mais demorada e menos intensa dêstes factores.

Noll opinou, que na natureza a caulinite se produz se as soluções activas forem ácidas, neutras ou levemente alcalinas. Outra condição útil na formação do mesmo silicato é, para NOLL (1936), aquela verificada quando grande parte do metal alcalino do feldspato está eliminada. A solução que actua sôbre a ortose pode determinar uma reacção suficientemente lenta para K_2O ser eliminado antes dela se passar.

SCWARZ (1933), apresentou uma teoria explicando a derivação do silicato $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$, por êle denominado caulino. Naturalmente e a partir do feldspato, teria lugar uma separação hidrolítica, à qual se seguiria uma síntese; do composto amorfo originado «procaulino», resultaria o mineral cristalizado.

Indicou que a sua teoria se confirmou pelo facto de terem obtido procaulino com o emprêgo de soluções de feldspato alcalino e de cloreto de alumínio; o pH oscilava ente 4,8 e 5.

Apesar de se admitir que a maior parte ou mesmo tôda a caulinite dos depósitos suficientemente extensos para serem explorados foi produzida por alteração superficial, também se destacou a impossibilidade da formação de grandes massas caulínicas «in situ», pelo processo apontado. A sua intervenção sòmente se dá, após a acção exercida por águas termais.

Para AFANASIEV (1938), a dissociação dos aluminossilicatos conduzindo à caulinização, teòricamente é susceptível de se efectuar em quaisquer condições. Salientou, no entanto, que nas condições realizadas na zona superficial, tal dissociação se manifesta com

extrema lentidão. Na sua opinião, altas pressões e temperaturas devem acelerar a caulinização.

De acôrdo com a ideia exposta, dividiu o modo de produção dos caulinos existentes na Sibéria ocidental em dois estados genéticos. O primeiro compreendeu a modificação das rochas em profundidade sob a influência de águas termais, a alta pressão. Foi seguido pela alteração superficial quando as rochas já caulinizadas estavam na zona em que ela podia manifestar-se.

O efeito conveniente da pressão e da temperatnra elevada na caulinização parece demonstrado pelas experiências com as quais se obteve caulinite. EWELL e INSLEY (1935), informaram que se conseguiu êste silicato aquecendo a 310°, gels Al_2O_3-SiO_2 e misturas de Al_2O_3 e de SiO_2 em água.

NOLL (HAUSER e REYNOLDS, 1939) preparou caulinite pelo aquecimento a 300° e com uma pressão de 87 atmosferas, de gels de sílica e de alumina em soluções ácidas ou levemente alcalinas.

Conseguiu fazer a síntese do mesmo sílicato por outro processo (1932). Preparou um composto amorfo com SiO_2, Al_2O_3 e água. Depois de o manter durante dois anos em contacto com o ar, submeteu-o a uma pressão de 40-90 atmosferas e a uma temperatura de 250-300°; o mineral obtido foi identificado pelos raios X.

À descrição da experiência NOLL acrescentou que os valores temperatura-pressão da síntese são provàvelmente análogos àquêles verificados na natureza quando se dá uma caulinização hidrotermal.

No entanto LINDGREN em 1941 afirmou que o silicato da fórmula $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ não deve ser um mineral de alta temperatura. Fundando-se na maneira como se desidrata, evidenciou a impossibilidade da sua formação à superfície, ou próximo dela, a uma temperatura igual ou superior a 470°. Considerou-o um produto de alteração originado por águas descendentes contendo SO_4H_2 ou CO_2 e por água com pequena quantidade de carbonatos.

Segundo ROSS e KERR (1930), águas com sulfatos intevieram no aparecimento da caulinite na mina United Verde Extension (Arizona). Os mesmos investigadores referiram-se à possibilidade de ser êste processo o modo dominante, se existe em depósitos minerais.

Opinaram alguns autores que outro ácido, o fluorídrico, pode intervir, assim como os seus sais, para o aparecimento de caulinite.

Há quem afirme que COLLINS a tinha conseguido utilizando vapores de ácido fluorídrico; também está indicado ter conseguido apenas, a partir do feldspato um mineral branco, amorfo, semelhante a uma argila.

Notou êste investigador uma diferença na maneira como eram atacados os silicatos mencionados: o de potássio transformava-se com mais facilidade que o sódico-cálcico.

Porém a experiência de BADGER e de ALLY (1932), demonstrou resultar caulinite, da acção do FH sôbre o feldspato.

TYRELL (1941, 326) apontou o auxílio prestado pela fluorina na transformação do felspato do granito em caulinite.

Uma publicação de KELLEY e seus colaboradores (1939 *a*) refere-se à alteração de montmorilonite em caulinite. Observámos uma transformação dêste tipo no estudo da formação montmorilonítica de Freitas; fizemos-lhe alusão na pg. 86.

Encontram-se referências à probabilidade da caulinite derivar da haloïsite. Admitimos tal relação entre os dois silicatos existentes na argila de Leiria.

Deve ter sido a alteração superficial, o processo de formação da caulinite existente nas rochas por nós estudadas.

Aplicámos aos dois tipos de caulino as designações, residual e sedimentar.

Os caulinos residuais provêm de rochas feldspáticas com reduzida percentagem de minerais ferromagnesianos. Só uma modificação acentuada, produzirá material caulínico; noutras condições os produtos secundários, terão características semelhantes às da montmorilonite.

Os jazigos explorados com o fim de se aplicarem industrialmente os seus materiais, derivam geralmente de pegmatitos; mais raramente são derivados de granitos ou de sienitos.

Na opinião de MENDIZÁBAL (1941) há rochas que caulinizam com freqüência: granitos, gneisses e pegmatitos.

Informou HERNANDEZ SAMPELAYO (1941), existirem na costa das Asturias depósitos caulínicos, provenientes de várias rochas, entre as quais figuram dioritos.

Supõe-se que foram rochas feldspáticas profundamente alteradas, a origem dos caulinos sedimentares.

Os caulinos extraídos em São-Vicente-de-Pereira e em São-Gens, são residuais; o de Alvarães, é sedimentar.

A caulinite aparece em algumas rochas aliada a outros silicatos.

Na pg. 19 indicámos a sua associação com a haloïsite na argila de Leiria e nas rochas argilosas de Hickory e de Roll. Mais adiante na pg. 95 aludimos à presença dêstes dois minerais em formações provenientes de pegmatitos; acrescentamos que também se encontraram na indianaïte.

LAPPARENT (1934), considera a leverrierite uma mistura de caulinite e de mica branca. Êste investigador funda-se nas curvas obtidas em análises térmicas, para afirmar que são a caulinite e a sepiolite os minerais componentes dos silicatos a que aludiram FERSMAN (1908), URBAIN (1936) e LONGCHAMBON (1937), as paligorsquites.

Para HENDRICKS (1938), na composição da faratsïte entram nontronite e o silicato mencionado do grupo «minerais do caulino».

A caulinite aparece associada à ilite e à montmorilonite no loess.

Montmorilonite: Duas colorações se encontram freqüentemente citadas para a montmorilonite: a branca e a rosa.

Julga-se a variabilidade de côres por ela apresentadas, a causa de lhe terem sido aplicadas diferentes designações.

Assim, foram denominadas montmorilonite e confolensite, amostras de tonalidades róseas e delanüite as que se mostravam coloridas de vermelho.

Para o silicato branco-acinzentado, empregou-se o têrmo esteargilite.

Afirma-se que o colorido branco corresponde ao mineral puro; qualquer outro é devido à presença de óxidos.

Prova a freqüência com que a montmorilonite se encontra nos solos, o facto de vários investigadores a considerarem como a principal causa da troca de bases, nêle verificada. Está representada nos sedimentos do Oceano Atlântico.

As referências feitas à sua génese mostram foamar-se em diversas condições.

Mesmo a alteração superficial que na opinião de GRUNER (1940), não concorre para o aparecimento de montmorilonite é admitida por LAUDERMILK e WOODFORD (1934) e por HAGNER (1939), o qual mencionou a sua intervenção na origem de montmorilonite em Polkville (Mississípi).

As opiniões divergem quanto aos tipos de soluções em presença das quais ocorre a formação do silicato mencionado.

NOLL (HAUSER e REYNOLDS, 1939), indicou meios alcalinos. Preparou montmorilonite utilizando soluções alcalinas de concentrações moderadas, nas quais se deu a reacção entre gels de sílica e de alumina aquecidos a 300° sob uma pressão de 87 atmosferas.

Porém, HAUSER e REYNOLDS (1939), indicaram que o mineral citado se forma em soluções ácidas, neutras ou básicas.

Opinou NOLL (1937) que a existência de uma rocha rica em magnésio auxilia a produzir-se montmorilonite.

Há uma observação demonstradora da influência do magnésio no seu aparecimento: TOMLINSON e MEIER (1937), aludiram à que resultou de uma plagioclase, sendo a transformação devida a soluções magnesianas provenientes de piroxenito.

Tem sido apontada a derivação de bentonites e portanto de montmorilonite de rochas vítreas. Tal interpretação basea-se no facto da reacção da sílica e da alumina, no estado vítreo, ocorrer ràpidamente mesmo a temperaturas baixas e haver uma incorporação de metais alcalinos e alcalino-terrosos antes que sejam eliminados.

LAPPARENT (1936), também reconheceu montmorilonite no produto de vitrificação de lavas ácidas da Algéria.

ROSS e SHANNON (1926), aludiram à existência dêste mineral em argilas bentoníticas resultantes da alteração de cinzas vulcânicas.

Também KERR (1932), assinalou a presença de montmorilonite num jazigo de origem vulcânica.

Falta mencionarmos a produção de montmorilonite em condições hidrotermais citadas, pelo Prof. AMILCAR DE JESUS (1933), DITTLER e KIRNBAUER (1933) e LAPPARENT (1937 *b*).

Tem origem hidrotermal as formações montmoriloníticas existentes nas regiões a que nos referimos na pg. 78.

XIII

CONCLUSÕES

Os ensaios realizados nas formações a que aludimos neste trabalho permitiram-nos verificar que elas são formadas essencialmente por haloïsite, caulinite ou montmorilonite. Contêm também

um ou vários dos seguintes minerais: quartzo, hidrargilite, zircão, rútilo, magnetite e pirite.

Da observação macroscópica de amostras com tons impróprios dos silicatos componentes das rochas argilosas, concluimos entrarem na sua composição produtos determinantes das colorações.

Exceptuando a hidrargilite, os minerais citados, estão representados por partículas, cuja variabilidade de dimensões se reconhece principalmente nas que preponderam na composição mineralógica dos exemplares e nas de quartzo. Os diversos modos de associação das partículas com tamanhos diferentes, são traduzidos pelas percentagens correspondentes às fracções separadas em cada análise mecânica.

As côres apresentadas pelos blocos depois de submetidos à cozedura, deram-nos indicações sôbre a sua composição química, concordantes em todos os casos, com os resultados das análises quantitativas. Êstes deram-nos a explicação do emprêgo da argila explorada em Vilar, na preparação de telhas e da utilização de tôdas as outras rochas argilosas no fabrico de louça.

O uso da argila de Leiria e dos caulinos nas fábricas de porcelana, funda-se na abundância de alumina e na reduzida percentagem de ferro que englobam.

As argilas de Prado e de Manhente, mais ricas em ferro, são aplicadas no fabrico de louça amarela e negra.

Utilizando as percentagens de SiO_2, de Al_2O_3 e de Fe_2O_3 existentes na argila explorada no Prado determinámos características do clima sob o qual se formou o barreiro desta localidade.

Realizámos uma análise qualitativa por meio dum espectrógrafo.

Os estudos das hidratações forneceram-nos a indicação dos grupos a que pertenciam os minerais dominantes nos exemplares; levaram-nos à conclusão de que nêles estavam representados o grupo da caulinite, ou o da montmorilonite. Para a classificação dos silicatos incluídos nestes grupos, que reconhecemos serem além dos que dão o nome a tais conjuntos, a haloïsite, aproveitámos a interpretação de curvas de desidratação e térmicas diferenciais e propriedades ópticas.

A análise microscópica aplicámo-la, também, para a identificação dos minerais acessórios cujas partículas atingiam dimensões convenientes para essa observação.

Passamos a expor as características ópticas dos minerais clas-

sificados, com o fim de indicarmos qual o aspecto sob que se apresentam e as modificações determinadas nas propriedades de alguns dêles, pelo produto a que atribuímos as tonalidades de vários exemplares.

Haloïsite: Raramente citada, como mineral de argilas, existe na formação de Leiria.

Aparecem nesta rocha alguns cristais por ela constituídos, incolores, com refringência e birrefringência fracas; as côres de polarização não ultrapassam o cinzento. Mostram-se òpticamente negativos.

A proporção de cristais com tais propriedades ópticas é excedida por outra, formada pelos que são envolvidos por um revestimento. Êste invólucro origina diminuïção de transparência nas lamelas do silicato, à qual se alia aumento do relêvo e da birrefringência.

Embora as isogiras se apresentem por vezes esbatidas, há sempre a possibilidade de verificar que o carácter óptico do mineral se mantém negativo.

A coloração amarelada da argila acima referida advém da presença da camada envolvente a qual se distingue, nìtidamente, em dois minerais: haloïsite e caulinite. Supomos que tal invólucro se compõe de produtos de alteração de feldspato e de micas.

Na pg. 95 manifestámos a nossa opinião sôbre a génese da haloïsite a cujas propriedades ópticas fizemos referência.

Caulinite: Prepondera nas rochas de Prado, de Manhente e de Vilar e nos caulinos colhidos em Alvarães, S. Vicente-de-Pereira e em São-Gens; aparece na argila de Leiria.

A caulinite ocorre geralmente nas formações mencionadas sob a forma de cristais xenomórficos; assim o demonstra a irregularidade das lamelas provenientes da clivagem basal. Algumas delas, relativamente raras, têm configuração que revela o idiomorfismo, ou pelo menos a tendência para a regularidade das formas de onde provêm, compostas pelo prisma $\{110\}$ e pelo clinopinacóide.

Um outro aspecto, suposto inerente a êste silicato e reconhecido poucas vezes nas rochas argilosas par nós estudadas, é representado pelas formas encurvadas como os das figs. 1, Est. V e 3, Est. VII.

Reconhecemos em vários cristais as propriedades ópticas verificadas no mineral a que se aplica a designação de caulinite.

Incolores, têm refringência fraca; polarizam em tons cinzentos. O sinal óptico mostra-se predominantemente negativo; apenas o silicato de São-Gens tinha antes da dispersão, carácter positivo. Para o ângulo 2 V obtivemos 42 e 44.º.

A transparencia, refringência e birrefringência são freqüentemente modificadas; abundam as lamelas nas quais as características enumeradas sofrem a influência da presença de um revestimento parcial ou total. Tal camada, aparece diferentemente colorida: esverdeada na argila de Prado, vermelha na que foi colhida em Vilar, e de tonalidade amarela, na rocha de Manhente. A sua coloração torna-se menos intensa depois das rochas serem submetidas à dispersão. Nos caulinos há um revestimento mais reduzido.

Referimo-nos à variação produzida pelo invólucro nas propriedades do silicato que reveste.

Observa-se a diminuïção da sua transparência com a espessura do produto colorido. A alteração da birrefringência manifesta-se pelo aparecimento de côres de polarização, mais altas que a cinzenta apresentada pelo mineral isento de resvestimento. Há menor nitidez das isogiras; no entanto, quando o revestimento não está muito acentuado, o carácter óptico determina-se bem com o auxílio do gêsso. Os cristais de caulinite atingidos pelas modificações citadas mostram, ao microscópio, um aspecto diferente do habitual o qual se torna evidente nas fig. 2, Est. VII e nas figs. 1 e 2, Est. VIII.

Também o invólucro altera a hidratação e a capacidade de troca de bases de silicato, motivo por que não a utilizámos no estudo de algumas rochas, ou a empregámos apenas nas fracções da amostra em que êle aparece muito reduzido.

Deve ter sido a meteorização o processo genético que mais contribuiu para a produção de caulinite no nosso País.

Montmorilonite: Branca, rósea ou verde-pálida nas formações por nós estudadas, apresenta-se por vezes incolor e com birrefringência elevada quando é observada ao microscópio.

Julgamos que as lamelas com as propriedades ópticas mencionadas constituíam a parte interna de partículas fàcilmente desagregadas. Proviriam da porção superficial das mesmas partículas as

lamelas protegidas por um invólucro de espessura variável. Esta camada envolvente modifica-lhes o aspecto; assim se verifica nas figs. 1 e 2, Est. XI e na fig. 2, Est. XII.

Como na haloïsite e na caulinite notam-se alterações nas seguintes características: transparência, refringência e birrefringência. O relêvo aumenta, decresce a transparência, as côres de polarização descem.

A coloração das lamelas, função da espessura do revestimento varia de uma tonalidade amarela a outra acastanhada.

O sinal óptico é negativo; $2V = 15°$.

Além dos três silicatos a que aludimos, empregando a análise microscópica, classificámos: quartzo, moscovite, ilite, zircão, rútilo, magnetite e pirite.

Quartzo: Apresenta por vezes um invólucro da natureza daquele notado sôbre os silicatos essenciais.

Uma das características ópticas dêste mineral, a birrefringência, varia muito. Mostra com freqüência inclusões enegrecidas, por vezes alinhadas; mais raramente inclui rútilo.

A classificação do quartzo é fácil pelo facto de não haver nas preparações outro mineral uniaxial, incolor.

Moscovite: Distingue-se bem dos restantes minerais incolores que a acompanham pelos traços de clivagem basal e pela irisação das côres de polarização.

O início da cloritização traduz-se pela côr verde-clara das lamelas atingidas pela alteração.

Ilite: Na ilite da formação da Bejanca verificámos a semelhança com a moscovite indicada por vários investigadores. É incolor e polariza de modo idêntico ao que se observa neste último mineral.

Porém na fracção **C** da argila colhida no Prado onde a sua presença foi revelada pela análise térmica diferencial, compara-se antes à biotite. Atribuímos o colorido acastanhado à existência de ferro adsorvido.

Zircão: O zircão constitui formas em que se associam o deuteroprisma e a protopirâmide, cristais com grande desenvolvimento das faces prismáticas fig. 4, Est. IX e também fragmentos xeno-

mórficos. Pela coloração escura e plocroísmo forte destaca-se dos restantes minerais existentes nas rochas; relacionam-se com n_g o tom verde-escuro e com n_p a tonalidade verde-amarelada.

Altera-se em malacon; a côr verde do zircão foi substituída pela castanho-escura do produto secundário. A transformação parcial evidencia-se pelo contraste entre a isotropia do produto derivado e as côres de polarização vivas do mineral secundário.

Rútilo: Para o identificarmos atendemos ao pleocroísmo manifestado pelos tons azul-pálido e amarelo-claro.

Magnetite e pirite: Êstes minerais aparecem sob a forma de partículas alotriomórficas, algumas das quais, inalteradas, mostram o brilho característico.

* * *

As análises térmicas diferenciais forneceram curvas que utilizámos para identificar um ou mais componentes dos blocos analisados. Foram classificados por êste método os minerais: haloïsite, caulinite, montmorilonite, ilite, hidrargilite e alofana.

Empregámos o estudo da capacidade de trocas de bases para reconhecer qual era o grupo de silicatos representado em materiais formados por partículas de várias dimensões.

Os valores de pH determinados, estão compreendidos entre 4,05 e 6,15.

É a uma argila caulínica, a de Manhente, que corresponde o menor dêstes números; 6,15 refere-se ao caulino de São-Gens.

Pela aplicação de corantes (vermelho de magenta, verde de metilo, violeta de genciana, verde de Janus, azul de metileno, fucsina B e verde malaquite), conseguimos determinar a caulinite; para a montmorilonite aplicámos sòmente verde malaquite.

A análise roentgenográfica permitiu-nos verificar que a caulinite dominava na fracção **E** da argila de Leiria.

Baseamos na composição mineralógica das funções a que aludimos, determinada pelos métodos citados, a sua classificação como argila haloïsítica, argilas caulínicas, caulinos e formações montmoriloníticas.

BIBLIOGRAFIA

ACKERMANN, E.

1907 A fabrica de porcelana da Vista Alegre. *Rev. Chim. pur. e appl.* **3**: 104-105.

ADELLAC, J. S.

1943 La reacción del suelo y la caliza en um grupo de tierras del centro de España. *Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat.* **41**: 435-440.

AFANASIEV, G.

1938 Genesis of Kaolins in the weathering shell of the north-western Altai and Kuznetzk Ala-Tan Foot-Hills. *Trav. Inst. Pét. Acad. Sci. URSS* **13**: 173-174.

AGAFONOFF, V. et PAVLOVITCH, S.

1933 L'analyse dite thermique appliquée a l'étude du sol. *C. R. Acad. Sc. Paris* **197**: 166-168.

AGAFONOFF, V. et JOURAVSKY, G.

1934 L'analyse thermique des sols de Tunisie. *C. R. Acad. Sc. Paris* **198**: 1356-1358.

ALBAREDA HERRERA, J. M.

1934 Caracterización de los suelos tropicales y subtropicales mediante determinaciones fisicas e fisico-quimicas. *Acad. Cien.* **31**: 320-350; 457-514.

1935 Sobre la composición quimica de algumas arcillas tropicales y del Sudeste español. *Acad. Cien.* **32**: 50-55.

1943 Sobre el estudio de los suelos españoles. *Est. Geogr.* **11**: 255-266.

ALEXANDER, J.

1937 *Colloid chemistry*. Chapman & Hall, London.

ALEXANDER, L. T., HENDRICKS, S. B. and NELSON, R. A.

1939 Minerals present in soil colloids. II. Estimation in some representative soils. *Soil Sci.* **48**: 273-279.

ALEXANDER, L. T., FAUST, G. T., HENDRICKS, S. B., INSLEY, H. and McMURDIE, H. F.

1943 Relationship of the clay minerals halloysite and endellite. *Amer. Min.* **28**: 1.

ASHLEY, H.

1906 The colloid matter of clay and its measurement. *U. S. Geol. Surv. Bol.* **388**.

BADGER, A. E. and ALLY, A.

1932 Note on the formtion of Kaolin minerals from feldspar. *Jour. Geology* **40**: 745-747.

BALL, C. G.

1934 Kaolinite in Illinois coal. *Econ. Geol.* **29**: 767-776.

BAR, A. L. and TENDERLOO, H. J.

1936 On the double layer of clay colloids. *Kolloid Beihefte* **47**: 97-124.

BOEGE, H.

1927 Über den Kaolingehalt von Tonen. *Chem. Erde* **3**: 341-369.

BOGUE, R. H.
1931 *Traité de Chimie Colloïdale* **2**.

BOSAZZA, V.
1940 Adsorption of malachite green by clays and allied minerals. *Nature* **146**: 334.

BOTELHO DA COSTA, J. V. e SARDINHA DE OLIVEIRA, A. J.
1940 *a* Aspectos agrológicos do terreno pliocénico de Pégões. *Rev. Agron.* **28**: 141-167.
1940 *b* Aspectos agrológicos do baldio de Quadrazais. *Rev. Agron.* **28**: 242-263.

BRADLEY, W. F., GRIM, R. E. and CLARK, G. L.
1937 A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Zeits. Krist.* **97**: 216-222.

BRAJNIKOV, B.
1936 Pétrographie et rayons X. *Act. Sci. et Indust.* **347** (Paris, Hermann).

BRAJNIKOV, B., FRANCIS-BŒUF, C. et ROMANOVSKY, V.
1943 Techniques d'étude des sédiments et des eaux qui leur sont associés. *Act. Sci. et Indust.* **952** (Paris, Hermann).

BRAMMALL, A., LEECH, J. G. and DUNSTALL, W. J.
1940 Montmorillonite in Fuller's Earth, Nutfield, Surrey. *Geolog. Mag.* **77**: 102-112.

CAILLÈRE, S.
1936 Étude de quelques silicates magnésiens a facies asbestiforme ou papyracé n'appartenant au group de l'antigorite. *Bull. Soc. Franc. Min.* **59**: 353-374.

CAILLÈRE, S. et HÉNIN, S.
1939 Nouvelles observations sur l'analyse thermique différentiel de la kaolinite. *C. R. Acad. Sc. Paris* **209**: 684-686.

CAMERMAN, C.
1939 Données sur la constitution chimique des argiles belges. *Bul. Soc. Géol.* **49**: 80-115.

CARRINGTON DA COSTA, J.
1937 O Neocretácico da Beira-Litoral. *Publ. Mus. Lab. Min. Géol. Fac. Ciênc. Pôrto* **5**.

CHOFFAT, P.
1900 Sur le système crétacique du Portugal. Le crétacique supérieur au nord du Tage.

CLARK, G. L., GRIM, R. E. and BRADLEY, W. F.
1937 Notes on identification of minerals in clays. *Zeits. Krist.* **96**: 322-335.

CLARK, G. L., RIECKEN, F. F. and REYNOLDS, D. H.
1937 X-ray diffraction studies of two-microns fractions of some genetics soil profiles. *Zeits. Krist.* **96**: 273-286.

COLE, W. F.
1943 X-ray analysis of some soil colloids from Gingin, Western Australia. *Soil Sci.* **56**: 153-171.

CORRENS, C. W.
1936 Petrograhie der Tone. *Naturw.* **24**: 117-124.

CORRENS, C. W. und MEHMEL, M.

1936 Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. *Zeits. Krist.* **94**: 337-348.

DITTLER, E. and KIRNBAUER, F.

1933 Bentonite at Tomesti, Rumania. *Zeits. prakt. Geol.* **41**: 121-127.

DEMOLON, A. et BARBIER, G.

1929 Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humique des sols. *C. R. Acad. Sci. Paris* **188**: 654-656.

EDELMAN, C. H.

1935 Relations between the crystal structure of minerals and their base exchange capacity. *Trans. Third. Inter. Cong. Soil Sci.* **3**: 97-99.

EDELMAN, C. H. and FAVEJEE, J. L.

1940 On the crystal structure of montmorillonite and halloysite. *Zeits. Krist.* **102**: 417-431.

EKBLAW, G. E. and GRIM, R. E.

1936 Some geological relations between the constitution of soil materials and highway construction. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **42**.

ENDELL, K. and VAGELER, P.

1932 The cation and water hull of ceramic clays in the unfired state. *Ber. deutsch. Keram. Gesellsch.* **13**: 377-411.

ENSMINGER, L. E.

1942 Factors affecting the interaction between organic matter and montmorillonite. *Soil Sci.* **54**: 191-197.

ENSMINGER, L. E. and GIESEKING, J. E.

1939 The absorption of proteins by montmorillonitic clays. *Soil Sci.* **48**: 467-473.

1941 The absorption of proteins by montmorillonitic clays and its effect on base exchange capacity. *Soil Sci.* **51**: 125-132.

ERDMANNDÖRFFER, O. H.

1930 Halloysit von Elbingerode. *Chem. Erde* **5**: 1-3.

EWELL, R. H. and INSLEY, H.

1935 Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite. *Jour. Res. Nat. Bur. Stand.* **15**: 173-186.

FERSMAN, A.

1908 On the palygorskite group. *Bull. Acad. Imp. Sci. St. Petersburg* **2**: 255-274.

FONSECA MONTEIRO, S. A.

1890 Introducção ao estudo das principaes argillas de Portugal. *Rev. Obr. Publ.* e *Min.* **21**: 11-60.

FONTES, J.

1915-1916 Station paléolitique de Mealhada. *Com. Comis. Serv. Geol. Portugal* **11**: 7-15.

FRANCESCO, S. e GIUSEPPE, S.

1943 Contributo alla conoscenza degli idrosilicati di alluminio della Sardegna. *Atti. Soc. Ital. Sci. Nat. Mus. Civ. Stor. Nat. Milano* **82**: 1-9.

FREIRE DE ANDRADE, C.
1935 Considerações sôbre a linha de depressões Barcelos-Montalegre. *Bol. Mus. Lab. Min. Geol. Univ. Lisboa* **4**.

FREUNDLICH, H. and JONES, A. D.
1936 Sedimentation, volume, dilatancy, thixotropic and plastic properties of concentrated suspensions. *Jour. Phys. Chem.* **40**: 1217-1236.

GAUBERT, P.
1907 Sur la coloration artificielle des minéraux. *C. R. Acad. Sc. Paris* **144**: 761-763.

GEILMANN, W., KLEMM, W. und MEISEL, K.
1932 Das Auftreten hochmagnetischer Zwischenstufen bei der thermischen Zersetzung des Nontronits. *Naturw.* **20**: 639-640.

GIESEKING, J. E.
1939 The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite--nontronite type of clay minerals. *Soil Sci.* **47**: 1-13.

GOLDICH, S. S.
1938 A study in rock-weathering. *Jour. Geology* **46**: 17-58.

GOUVEIA, D. G.
1943 Os solos Almoster e Albergaria. *Agron. Lusitana* **5** (1): 5-55.

GRANDJEAN, F.
1909 Coloration des argiles par les couleurs d'aniline. *Bul. Soc. Franc. Min.* **32**: 408-419.

GRIM, R. E.
1934 *a* Petrology of the kaolin deposits near Anna, Illinois. *Econ. Geol.* **29**: 659-670.
1934 *b* The petrographic study of clay minerals — a laboratory note. *Jour. Sed. Pet.* **4**: 45-47.
1940 Elements of the petrographic study of bonding clays and of the clay substance of molding sands. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **69**: 5-11.
1942 Modern concepts of clay materials. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **80**.

GRIM, R. E. and BRAY, R. H.
1936 The mineral constitution of various ceramic clays. *Jour. Amer. Ceramic* Soc. **19**: 307-315.

GRIM, R. E. BRAY, R. H. and BRADLEY, W. F.
1937 The mica in argillaceous sediments. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **44**.

GRIM, R. E. and ROWLAND, R. A.
1940 The relationship between the physical and mineralogical characteristics of bonding clays. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **69**.
1942 Differential thermal analyses of clays minerals and other hydrous material. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **85**.

GRUNER, J. W.
1932 *a* The crystal structure of kaolinite. *Zeits. Krist.* **83**: 75-88.
1932 *b* The crystal structure of dickite. *Zeits. Krist.* **83**: 394-404.
1937 Densities and structural relationships of kaolinites and anauxites. *Amer Min.* **22**: 855-860.

GRUNER, J. W.

1940 Abundance and significance of cristobalite in bentonites and fuller's earths. *Econ. Geol.* **25**: 867-875.

GUTIÉRREZ RIOS, E.

1943 Adsorción y bases de cambio, en relación con la composición química y condiciones de formación de las arcillas españolas. *Anal. Inst. Edaf. Ecol. Fisiol. Veg.* **2**: 203-261.

HAGNER, A. F.

1939 Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast. *Amer. Min.* **24**: 67-108.

HARDY, F. and RODRIGUES, G.

1939 Soil genesis from andesite in Granada, British West Indies. *Soil Sci.* **48**: 361-384.

HARMAN, C. G. and FRAULINI, F.

1940 Properties of kaolinite as a function of its particle size. *Jour. Amer. Ceramic Soc.* **23**: 252-258.

HAUSER, E. A. and REED, C. E.

1937 Studies in thixotropy. II. The thixotropic behavior and structure of bentonite. *Jour. Phys. Chem.* **41**: 911-934.

HAUSER, E. A. and HIRSON, S.

1939 The behavior of colloidal suspensions with electrolytes. *Jour. Phys. Chem.* **43**: 1015-1036.

HAUSER, E. A. and REYNOLDS, H. H.

1939 Alteration of glasses to montmorillonite. *Amer. Min.* **24**: 590-597.

HELLER, W.

1937 The shape, structure and solidity of the aggregates of non-spherical colloidal particles. *Jour. Phys. Chem.* **41**: 1040-1052.

HENDRICKS, S. B.

1936 Concerning the crystal structure of kaolinite $Al_2 O_3 . 2 SiO_2 . 2OH_2$, and the composition of anauxite. *Zeits. Krist.* **95**: 245-252.

1938 On the structure of the clay minerals, dickite, halloysite and hydrated halloysite. *Amer Min.* **23**: 275-301.

1939 Random structures of layer minerals as illustrated by cronstedite ($2 FeO . Fe_2 O_3 . SiO_2 . 2H_2O$). Possible iron content of kaolinite. *Amer. Min.* **24**: 529-539.

1940 Base-exchange of clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence, upon adsorption due to van der Waal's forces. *Jour. Phys. Chem.* **45**: 65-81.

HENDRICKS, S. B. and FRY, W. H.

1930 The resultats of X-rays and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Sci.* **29**: 457-478.

HENDRICKS, S. B. and JEFFERSON, M. E.

1938 Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hidrates and their bearing on water sorption of the clays. *Amer. Min.* **23**: 863-875.

HENDRICKS, S. B. and ALEXANDER, L. T.

1939 Minerals present in soil coloids: I. Descriptions and methods for identification. *Soil Sci.* **48**: 257-271.

HERNÁNDEZ SAMPELAYO, P.

1941 Horizontes del caolín en la Costa de Asturias. *Not. y com. Inst. Geol. Min. España* **8**: 83-85.

HOFMANN, U. and BILKE, W.

1936 Über die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits. *Kolloid Zeits.* **77**: 238-25.

HOFMANN, U., ENDELL, K. und WILM, D.

1933 Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. *Zeits. Krist.* **86**: 340-348.

1934 Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton. *Angew. Chem.* **47**: 539-547.

HOFMANN, U. and GIESE, K.

1939 On the base-exchange of clay minerals. *Kolloid Zeits.* **87**: 21-36.

HOLZNER, J.

1935 Preliminary discussion of the chemical composition of the clay minerals and corresponding silicates of trivalent and bivalent metals. *Chem. Erde* **9**: 464-485.

HONESS, A. P. and WILLIAMS, F. J.

1935 Dickite from Pennsylvania. *Amer. Min.* **20**: 462-464.

HOYOS DE CASTRO, A.

1924 Analisis röntgenografico de algumas arcillas españolas. *Anal. Inst. Edaf. Ecol. Fisiol. Veg.* **1**: 121-256.

HUMBERT, R. P. and SHAW, B.

1941 Studies of clay particles with the electron microscope. I. Shapes of clay particles. *Soil Sci.* **52**: 481-487.

INSLEY, H. and EWELL, R. H.

1935 Thermal behavior of the kaolin minerals. *Jour. Res. Nat. Bur. Stand.* **14**: 615-627.

JENNY, H.

1932 Studies on the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminum silicates. *Jour. Phys. Chem.* **36**: 2217-58.

1936 Simple kinetic theory of ionic exchange. *Jour. Phys. Chem.* **40**: 501-517.

JESUS, A.

1933 Pegmatites mangano-litiníferas da região de Mangualde. *Com. Serv. Geol. Portugal.* **19**: 65-210.

KELLER, W. D.

1936 Clay colloids as a cause of bedding in sedimentary rocks. *Jour. Geol.* **44**: 52-59.

KELLEY, W. P.

1943 Mattson's papers on «the laws of soil colloidal behavior» review and coments. *Soil Sci.* **56**: 443-456.

KELLEY, W. P., DORE, W. H. and BROWN, S. M.

1931 The nature of the base-exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Soil Sci.* **31**: 25-55.

KELLEY, W. P. and JENNY, H.

1936 The relation of crystal structure to base exchange and its bearing on base exchange in soils. *Soil. Sci.* **41**: 367-381.

KELLEY, W. P., JENNY, H. and BROWN, S. M.

1936 Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure. *Soil Sci.* **41**: 259-274.

KELLEY, W. P., WOODFORD, A. O., DORE, W. H. and BROWN, S. M.

1939 *a* The colloids constituents of California soils. *Soil Sci.* **48**: 201-255.

1939 *b* Comparative study of the colloids of a Cecil and a Susquehama soil profile. *Soil Sci.* **47**: 175-193.

KERR, P. F.

1930 Kaolinite from a Brooklyn subway tunnel. *Amer. Min.* **15**: 144-158.

1932 Montmorillonite or smectite as constituents of fuller's earth and bentonite. *Amer. Min.* **17**: 192-198.

KÖNIG, J., HASENBÄUMER, J. and HASSLER, C.

1911 Bestimmung der Kolloide im Ackerboden. *Landw. Vers. Sta.* **15**: 377-441.

KÖNIG, J., HASENBÄUMER J. and GLENK, K.

1913 Über die Anwendung der Dialyse und die Bestimmung der Oxydationskraft für die Beurteilung des Bodens. *Landw. Vers. Sta.* **79**: 491-534.

KÖNIG, J., HASENBÄUMER, J. and KUPP, K.

1923 Bezichungen zwischen den im Boden vorhaudenen und den von Roggen und Futterrüben aufgenommenen leichtlöslichen Nährstoffen. *Landw. Jahrb.* **59**: 65-96.

KRUMBEIN, W. C. and PETTIJOHN, F. J.

1938 *Manual of sedimentary petrography.* Appleton-Century Company, London.

LACROIX, A.

1893-1895 *Minéralogie de la France et de ses colonies.* **1**, Baudry et Cie, Paris.

1922 *Minéralogie de Madagascar* **1**, Augustin Challamel, Paris.

LAPPARENT, J.

1934 Constitution and origin of leverrierite *C. R. Acad. Sc. Paris* **198** : 669-671.

1936 Les milieux générateurs de la montmorillonite et de la sépiolite *C. R. Acad. Sc. Paris* **203**: 553-555.

1937 *a* Formules structurales et classification des argiles. *Zeits. Krist.* **98**: 233-258.

1937 *b* Sur l'origine des Bentonites de l'Afrique du Nord. *C. R. Som. Seanc. Soc. Geol. France* **7** (5) : 126-128.

1939 théorie de la montmorillonite. *C. R. Acad. Sc. Paris* **209** : 279-280.

LANDERMILK, J. D. and WOODFORD, A. O.

1934 Secondary montmorillonite in a California pegmatite. *Ann. Min.* **19**: 260-267.

LAUTENSACH, H.

1941 Interglaziale Verrassenbildung in nordportugal und ihre bezichungen zu den Allgemeinen problemen des eiszeitalters. *Sonderabdruck ans Petermanns Geographischen Miteilungen.*

LEOMIS, A. G. and FIDIAM, J. F.
1940 The colloidal behavior of clays as related to their crystal structure. *Jour. Phys. Chem.* **44**: 1-12.

LEPIERRE, C.
1899 Estudo chimico e technologico sobre a ceramica portugueza moderna.

LINDGREN, W.
1941 Sobre el origen del caolín. *Not. y com. Inst. Geol. Min. España* **8**: 87-92.

LONGCHAMBON, H.
1937 Characteristics of palygorskites. *C. R. Acad. Sc. de Paris* **204**: 55-58.

LONGCHAMBON, H. et ZAJTMANN, J.
1939 Recherches sur les proprietés physico-chimiques des argiles kaoliniques. *Bull. Sc. Franc. Min.* **52** : 5-88.

MAEGDEFRAU, E. und HOFFMANN, U.
1937 Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. *Zeits. Krist.* **98**: 31-59.

MARSHALL, C. E.
1935 *a* Mineralogical methods for the study of silts and clays. *Zeits. Krist.* **98**: 8-34.
1935 *b* The importance of the lattice structure of the clays for the study of soils. *Jour. Soc. Chem. Indus.* **64**: 393.
1935 *c* Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeits. Krist.* **91** : 433-449.
1937 The colloidal properties of the clays as related to their crystal structure. *Jour. Phys. Chem.* **41**: 935-942.

MATTSON, S.
1932 The laws of soil colloidal behavior. VIII. Forms and functions of water. *Soil Sci.* **33**: 301-322.

McDOWELL, J. S.
1926 Rational analysis of clay. *Jour. Amer. Ceramic Soc.* **19** : 61-65.

MEHMEL, M.
1935 Über die Struktur von Halloysit und Metahalloysit *Zeits. Krist.* **90**: 35-43.
1939 X-ray data for minerals determinations. *Fortsch. Min. Krist. u. Petrog.* **23**: 91-118.

MELLOR, J. M.
1930 *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry* **6**. Longmans, Green and Co. London.

MELLOR, J. W. and TOMPSON, H. V.
1938 *A treatise on quantitative inorganic analyses.* Charles Griff & Company. London.

MENDIZÁBAL, J.
1941 Estudio industrial del caolín en la España Nacional. *Not. y com. Inst. Geol. Min. España* **8**: 49-78.

MICHAËLIS, C.
1905 Algumas palavras a respeito de púcaros de Portugal. *Bul. Hisp.* **7**: 140-196.

MICHEL LÉVY, A. et NYART, J.
1939 Néogenèse de minéraux au cœur des roches par recuit dans des gaz et vapeur d'eau sous hautes pressions. Production de phénomènes de métamorfisme artificiel. *C. R. Acad. Sc. de Paris* **209**: 175-177.

MIRA GALVÃO, J. M.
1941 Os barros de Beja.

MITCHELL, R. L. and MUIR, A.
1937 Base exchange capacity and clay content of soils. *Nature* **139**: 552.

MONTEIRO, M.
1905-1908 A loiça de Miranda do Corvo. *Portugalia* **2**: 431-487.

MOOS, A.
1938 Unconsolidated sediments and soil mecanics. *Geol. Rund.* **29**: 368-381.

NAGELSCHMIDT, G.
1936 On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite. *Zeits. Krist.* **93**: 481-487.
1939 The identification of minerals in soil colloids. *Jour. Agr. Sci.* **29**: 477-501.

NAHMIAS, M. B.
1933 Bauxites et mullites étudiées au moyen des rayons X. *Zeits. Krist.* **85**: 355-369.

NOLL, W.
1932 Synthese des Kaolins. *Naturw.* **20**: 366.
1936 Über die Bildungsbedingungen von kaolin, montmorillonit, sericit, pyrophyllit und analcim. *Min. petr. Mit.* **48**: 210-246.
1937 Über das Vorkommen von Montmorillonit in einigen Zersetzungsprodukten von Basalten des westlichen Vogelsberges. *Chem. Erde* **11**: 294.

NORTON F. H.
1939 Hydrothermal formation of clay minerals in laboratory. *Amer. Min.* **24**: 1-17.

ODÉN, S.
1925 The size distribution of particles in soils and the experimentals methods of obtaining them. *Soil Sci.* **19**: 1-32.

OLIVEIRA PIMENTEL, J. M.
1909 A antiguidade da porcelana no Oriente e a introdução d'ella na Europa. *Rev. Chim. pur. e appl.* **5**: 222-225.

ORCEL, J.
1935 Differential thermal analyses in the determination of the constituents of clays, laterites and bauxites. *Congr. Intern. Mines, Met. Geol. Appl.* **7**: 359-371.

ORCEL, J. and CAILLÈRE, S.
1933 Differential thermal analogie of montmorillonite (bentonite). *C. R. Acad. Sc. Paris* **197**: 774-777.

PIERSOL, R. J., LAMAR, J. E. and VOSKUIL, W. H.
1933 Anna «Kaolin» as a new decolorizing agent for edible oils. *Ill. State Geol. Surv. Rep. of Invest.* **27**.

PIETERS, H. A.
1928 Bijdrage tot de Kennis der dehydratatie van het Kaolien.

PRITSCHL, K.
1939 Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren allor Element nach Wellenlänge geordnet. *Zweit Auflage.*

PURI, A. N. and UPPAL, H. L.
1939 Critical examination of the methods of finding the base-exchange capacity of soils. *Soil Sci.* **47** : 245-253.

QUEIROZ, J.
1907 *Ceramica portuguesa.*

REBELO DA SILVA, L. A.
1907 Estudos agrológicos. Rev. Agr. **5**: 333-337, 365-351.

RIBEIRO, O., COTELO NEIVA, J. M. e TEIXEIRA, C.
1943 *a* Depósitos e níveis pliocénicos e quaternários dos arredores do Pôrto. *Bol. Soc. Geol. Portugal* **3**: 95-101.
1943 *b* Depósitos detríticos da bacia do Cávado. *Bol. Soc. Geol. Portugal* **3**: 87-94.

RINNE, F.
1924 Röntgenographische Untersuchungen an einigen feinzerteilten Mineralien, Kunsprodukten und dichten Gesteinen. *Zeits. Krist.* **60**: 55-69.

ROCHA PEIXOTO
1899-1903 As olarias do Prado. *Portugalia* **1**: 227-270.

ROGERS, A. F.
1917 A review of the amorphous minerals. *Jour. Geology* **25**: 555.

ROSS, C. S. and KERR, P. F.
1930 The Kaolin minerals. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* **165** *E.*
1934 Halloysite and allophane *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* **185** *G.*

ROSS, C. S. and SHANNON, C. W.
1926 Minerals of bentonite and related clays and their properties. *Jour. Amer. Ceramic Soc.* **9**: 77-96.

SALMANG, H.
1935 *La céramique.* Dunod, Paris.

SANTOS JÚNIOR, J. R.
1942 *Olaria popular portuguesa. I. Oleiros e olarias. Vida e Arte do Povo Português.* Album Etnofolclórico editado pelo Secretariado de Propaganda de Portugal no ano das Comemorações Centenárias.

SCHACHTSCHABEL, P.
1940 Investigation of the sorption of clay minerals and organic soil colloids, and the determination of the proportions of these colloids in soils by sorption methods. *Kolloid Beihefte* **51** : 199-276.

SCHAFER, G. M. and RUSSEL, M. B.
1942 The thermal method as a quantitative measure of clay mineral content. *Soil Sci.* **53** : 353-364.

SCHLUNZ, K. F.
1936 Eine mikroskopische, röntgnenographische und chemische Untersuchung des Liastons von Dobbertin. *Chem. Erde* **10**: 116.

SCHWARZ, R.
1933 Künstliche Umwandlung von Feldspat in kaolin. *Naturw.* **21**: 252.

SEARLE, A. B.
1938 Clay. *Nature* **141** : 585.

SIDERI, D. I. and LIAMINA, A. N.
1942 The composition of soil colloidal clay. *Soil Sci.* **54**: 83-100.

SOMMERS, R. E.
1922 Microscopic study of clays. High-grade clays of the Eastern United State. *U. S. Geol. Surv. Bul.* **708**.

SOUSA BRANDÃO, V.
1914 *a* As barreiras (ou depositos de kaolino) dos concelhos da Feira e Ovar. *Rev. Chim. pur e appl.* **10**: 113-115.
1914 *b* A faixa occidental das phyllites porphyroblasticas do Precambrico do distrito de Aveiro. *Com. Com. Serv. Geol. Portugal* **10**: 78-143.

SOUTO, A.
1923 Apontamentos sôbre a geografia da Beira Litoral. Origens da ria de Aveiro.

SPIEL, S.
1940 Effect of adsorbed electrolytes on properties of monodispersed clay--water systems. *Jour. Amer. Ceramic Soc.* **23**: 33-38.

STOUT, P. P.
1939 Alterations in the crystal structure of clay minerals as a result of phosphate fixation *Proc. Soil. Soc. Amer.* **4**: 177-182.

STREMME, H.
1914 The clay minerals. *Sprechsaal* **23**.

TARR, W. A. and KELLER, W. D.
1936 Dickite in Missouri. *Amer. Miner.* **21**: 109-114.

TEIXEIRA, C.
1943 *a* Note sur les argiles à végétaux de Porto-Covo. *Com. Serv. Geol. Portugal* **24**: 23-28.
1943 *b* Sôbre a existência de palmeiras do género Sabal no Pliocénico português. *Bul. Soc. Port. Sci. Nat.* **14**: 135-138.
1944 *a* A estação arqueológica da Mealhada e a sua cronologia. *Publ. Inst. Antr. Univ. Pôrto.*
1944 *b* A tectónica plio-pleistocénica do Noroeste peninsular. *Bol. Soc. Geol. Portugal* **4**: 19-40.
1944 *c* A expansão do Pinus sylvestris L. no Sudoeste da Europa e a mudança climática dos fins do Pliocénico. *Publ. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciênc. Pôrto* **35**.

THUGUTT, S. J.
1911 Are allophane, halloysite. montmorillonite units or are they mixtures of alumina and silica gels. *Centralblatt f. Min.*: 97-103.

TOMKEIEFF, S. T.
1933 Clay minerals and bauxitic minerals. A review and classification based on a statistical method. *Miner. Mag.* **23**: 463-482.

TOMLINSON, W. H. and MEIER, A. E.
1937 On the origin of montmorillonite. *Amer. Min.* **22**: 1124-1126.

TRUOG, E., TAYOR, J. R., PEARSON, R. W., WEEKS, M. E. and SIMOMSON, R. W.
1936 Procedure for special type of mechanical and mineralogical soil analysis. *Soil Soc. Amer. Proc.* **1**: 101-112.

TYRREL, G. W.

1941 *The principles of petrology*. Methuen & C.º, London.

ULMANN, F.

1931 *Enciclopedia de quimica industrial* **3**.

URBAIN, P.

1934 L'action géochimique de l'eau sur les roches· *Rev. Géogr. phys. et Geol. dynam.* **7**: 333-355.

1936 Classification des silicates d'alumine hydratés (lato sensu) du point de vue du pétrographe et du géologue. *C. R. Som. Séanc. Soc. Géol. France* **9**: 147-149.

1937 Introduction á l'étude pétrographique et géochimique des roches argileuses. *Act. Sci. et Indust.* **500** (Paris Hermann).

VASCONCELLOS, J.

1891 *A fábrica de faianças das Caldas da Rainha.*

1907 *A Cerâmica portuguesa e a sua aplicação decorativa.*

VILAS, L.

1943 La razon molecular SiO_2 R_2O_3 de las arcillas en la caracterizacion de los suelos. *Anal. Fis. Quim.* **32**: 125-129.

WASHINGTON, H. S.

1918 The calcution of the rational analysis of clays. *Jour. Amer. Ceramic Soc.* **1**: 405-421.

1930 *The chemical analysis of rocks.* John Wiley & Sons), New-York.

WENTWORTH, C. K. WELLS, C. and ALLEN, V. T.

1940 Ceramic clay in Hawaii. *Amer. Min.* **25**: 1-33.

WIEGNER, G.

1931 Some physico-chemical properties of clays. *Jour. Soc. Chem. Ind.* **60**: 65-71, 183-112.

ZBYSZEWSKI, G.

1940 Contribution a l'étude du littoral quartenaire au Portugal. *Pub. Mus. Lab. Min. Geol. Fac. Ciênc. Pôrto* **15**.

1943 *a* La classification du Paléolithique ancien et la chronologie du Quaternaire de Portugal em 1942. *Bol. Soc. Geol. Portugal* **2**: 3-111.

1943 *b* Une reconnaissance géologique dans la région de Rio Maior : l'âge des lignites du gisement d'Espadanal. *Com. Serv. Geol. Portugal* **24** : 3-21.

ERRATAS

PG.	LINHA	ONDE ESTÁ	LER
12	21	1943	1943 *a*
15	11	tramento	tratamento
20	Figura	Fig.	Fig. 1
20	22	$(OH)_{16}Si_4Al_4O_{10}$	$(OH)_{16}Si_4Al_4O_6$
21	27	$(OH)_{16}Si_4Al_4O_{10}$	$(OH)_{16}Si_4Al_4O_6$
26	34	descrito	citado
28	27	demostram	demonstram
30	14	mínerais	minerais
33	6	($K\alpha$= 1,537 A)	($K\alpha$ =1,537 Å)
34	3	Clark, 1937	Clark, Grim e Bradley, 1937
34	3	Lapparent, 1937	Lapparent, 1937 *a*
34	3	Alexander, 1939	Alexander e colaboradores, 1939
34	4	1939	1939 *b*
37	17	como formações	como a formações
37	20	1943 *b*	1944 *b*
41	18	Lapparent (1937)	Lapparent (1937 *a*)
48	22	$SiO_2 / {}_2 RO_3$	SiO_2 / R_2O_3
48	35	1943	1943 *b*
48	37	1944	1944 *c*
49	16	Reifemberg	Reifenberg
76	25	Mineralessencial	mineral essencial
81	[illegible]	esseneial	essencial
88	12	aque-cimento	aquecimento
87	6	divessas	diversas
104	12	1939 *a*	1939 *b*
105	13	1938	1939

Caulino de Alvarães, Viana-do-Castelo pg. 61 e Caulino de São-Vicente-de-Pereira, Ovar (Aveiro) pg. 67 representam os títulos dos Capítulos VII e VIII.

Ao artigo de Grim publicado em 1934, citado nas pgs. 62, 74 e 88 corresponde na bibliografia a indicação 1934 *a*.

SUMÁRIO